

WO 2004/050796 A1

537 026
DAS DAS 01 JUN 2005

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050796 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 19/32, 19/34 (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012511

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. November 2003 (05.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 56 172.9 2. Dezember 2002 (02.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

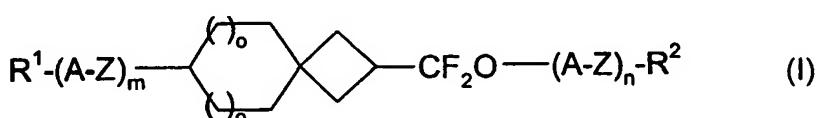
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CYCLOBUTANE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: CYCLOBUTANDERIVATE



(I)

to electro-optical and liquid crystal display elements containing said liquid crystal media.

(57) Abstract: The invention relates to novel cyclobutane derivatives of a formula (I), wherein R¹, R², A, Z, m, n and o have the significance stated in the claim 1, to the use thereof in the form of constituents in liquid crystal media and

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Cyclobutanderivate der Formel (I), worin R¹, R², A, Z, m, n und o die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen, ihre Verwendung als Komponenten in flüssigkristallinen Medien sowie Flüssigkristalle und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Cyclobutanderivate

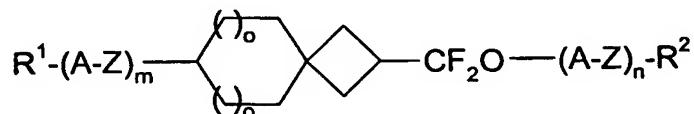
- Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclobutanderivate, die sowohl eine
5 CF₂O-Brücke als Bestandteil ihres mesogenen Grundgerüsts als auch eine Butan-1,4-diyl-Gruppe als Teil einer Spiroalkaneinheit enthalten, ihre Verwendung als Komponente(n) in flüssigkristallinen Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die diese erfindungsgemäß flüssigkristallinen Medien enthalten.
- 10 Die erfindungsgemäß Cyclobutanderivate können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrillten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB (Electrically 15 controlled birefringence), dem IPS-Effekt (In Plane Switching) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.
- 20 Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.
- 25 Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TN-, STN-, IPS- und TFT-Displays, geeignet sind.
- 30 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flüssigkristalline Verbindungen bereitzustellen, die eine niedrige Rotationsviskosität aufweisen, in Flüssigkristallmischungen zu einer Verbesserung der Tieftemperaturstabilität führen und sich einfach synthetisieren lassen. Insbesondere durch die Verringerung der Rotationsviskosität sollten sich deutlich geringere Schaltzeiten realisieren lassen.
- 35 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß Cyclobutanderivate vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner

Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile, flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten.

- Durch geeignete Wahl der Ringglieder und/oder der terminalen Substituenten lassen sich die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate in weiten Bereichen variieren. So ist es beispielsweise möglich, erfindungsgemäße Cyclobutanderivate mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie oder mit geringen positiven bis stark positiven Werten der dielektrischen Anisotropie zu erhalten.
- 10 Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Cyclobutan-derivate durch hohe Klärpunkte bei gleichzeitig unerwartet niedriger Rotationsviskosität aus.
- 15 Flüssigkristalline Medien mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie sind insbesondere für reflektive und transflektive Anwendungen von Bedeutung, d.h. solche Anwendungen, bei denen das jeweilige LCD keine oder nur unterstützende Hintergrundbeleuchtung erfährt.
- 20 Mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen, anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.
- 25 Die erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch den erfindungsgemäßen Cyclobutanderivaten 30 flüssigkristalline Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.
- 35 Die erfindungsgemäßen Cyclobutanderivate sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesphasen in einem für die elektrooptische

Anwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Cyclobutanderivate der Formel I



I

10

worin

15

R^1, R^2 jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, Halogen (F, Cl, Br, I) oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls chiralen, unsubstituierten, ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C- oder —— so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, -CN, -SCN, -NCS, -SF₅, -SCF₃, -CF₃, -CF=CF₂, -CF₂CF₂CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -CF₂CH₂CF₃ oder -OCH₂CF₂CHFCF₃,

20

25

A jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden

30

a) trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,

35

b) 1,4-Phenylen, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen (F, Cl, Br, I), -CN, -CH₃, -CHF₂, -CH₂F, -OCH₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ ersetzt sein können,

- c) einen Rest aus der Gruppe Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl, Bicyclo[2.2.2]-octan-1,4-diyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl und Piperidin-1,4-diyl, oder
- 5 d) 1,4-Cyclohexenylen,
- 10 Z jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden -O-,
-CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂-,
-CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -CH=CF-, -CF=CH-,
-CF=CF-, -CF=CF-COO-, -O-CO-CF=CF-, -C≡C- oder eine
Einfachbindung,
- 15 m, n unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1 oder
2, vorzugsweise m = 0 oder 1 und n = 1 oder 2, und
- o 0 oder 1,
- 20 bedeuten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponente(n) in flüssigkristallinen Medien.

- 25 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flüssigkristalline Medien mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, welche mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.
- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Flüssigkristall-Anzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, welche als Dielektrikum ein erfindungsgemäßes, flüssigkristallines Medium enthalten.
- 35 Besonders bevorzugt sind reflektive und transflektive Flüssigkristall-Anzeigeelemente sowie andere Flüssigkristall-Anzeigen mit niedriger

Doppelbrechung Δn , sogenannte "low Δn mode displays", wie z.B. reflektive und transflektive TN-Anzeigen.

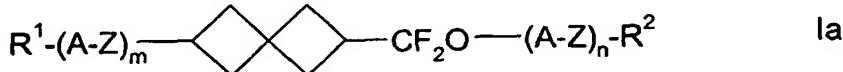
Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein. In enantiomerenreiner oder -angereicherter Form eignen sich die Verbindungen der Formel I auch als chirale Dotierstoffe und generell zur Erzielung chiraler Mesophasen.

- Vor- und nachstehend haben R^1 , R^2 , A, Z, m, n und o die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Kommen die Reste A und Z mehrfach vor, so können sie unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen.
- Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^1 H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^2 H, einen linearen Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -CN, -NCS oder -SF₅, besonders bevorzugt -OC₂H₅, -F, -CF₃, -OCF₃ oder -CN, bedeutet.

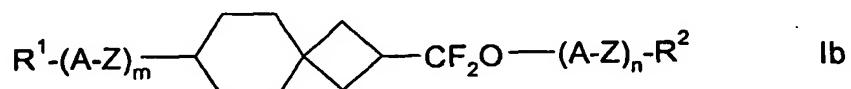
Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Teilformel la

25



und Verbindungen der Teilformel Ib

30



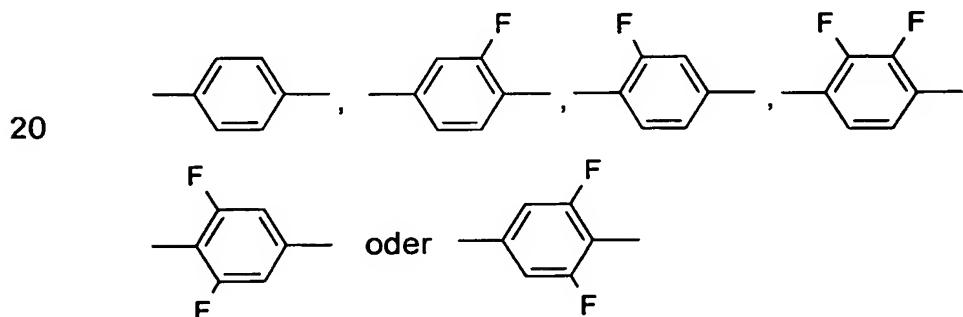
worin R^1 , R^2 , A, Z, m und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Z bedeutet vorzugsweise $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$ oder eine Einfachbindung, besonders bevorzugt eine Einfachbindung.

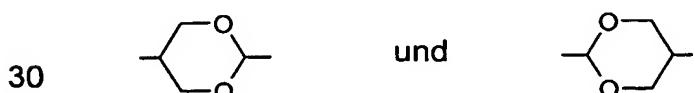
- 5 Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylenrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenlenrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo-(2,2,2)-octylenrest, Dec einen Decahydronaphthalin-2,6-diylrest, 10 wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch CH_3 , Cl, F oder CN substituiert sein können.

A bedeutet vorzugsweise Phe, Cyc, Che, Pyd, Pyr oder Dio, und besonders bevorzugt Phe oder Cyc.

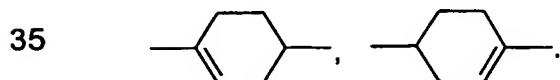
- 15 Phe ist vorzugsweise



Die Begriffe 1,3-Dioxan-2,5-diyl und Dio umfassen jeweils die beiden Stellungsisomeren

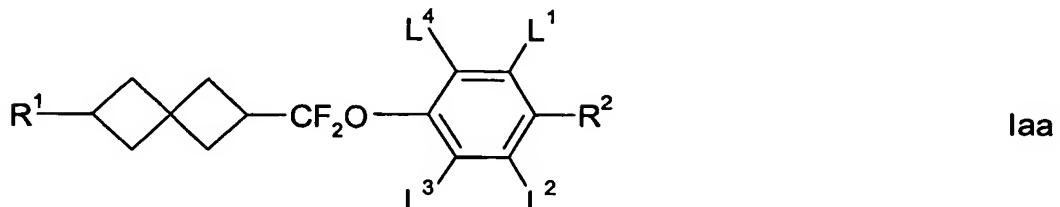


Die Cyclohexen-1,4-diyl-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:

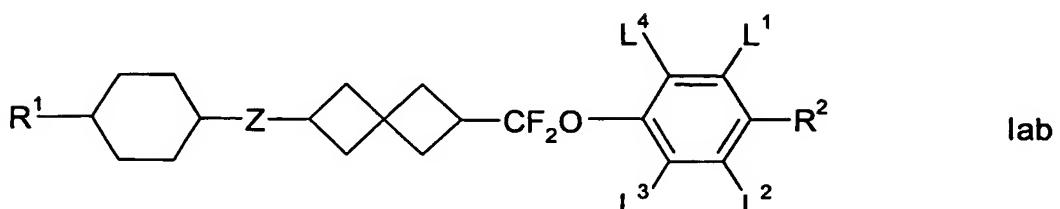


Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Ia umfassen die folgenden Formeln:

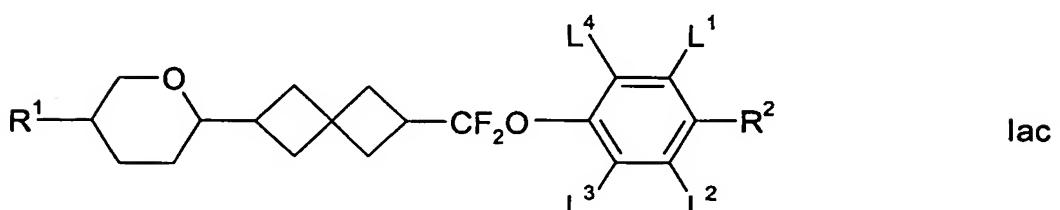
5



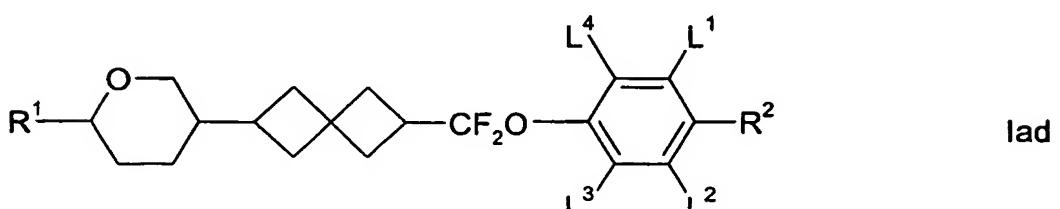
10



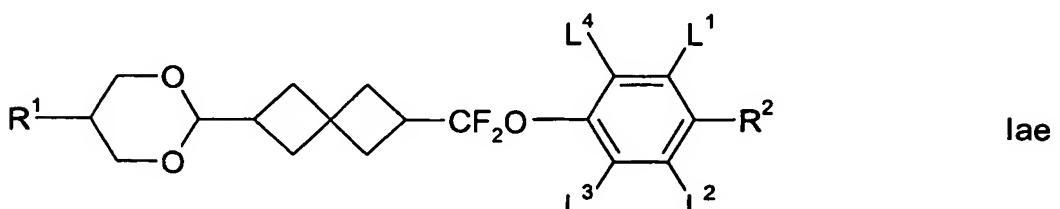
15



20

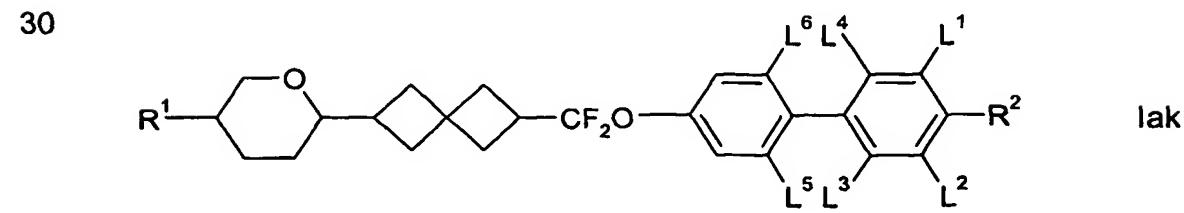
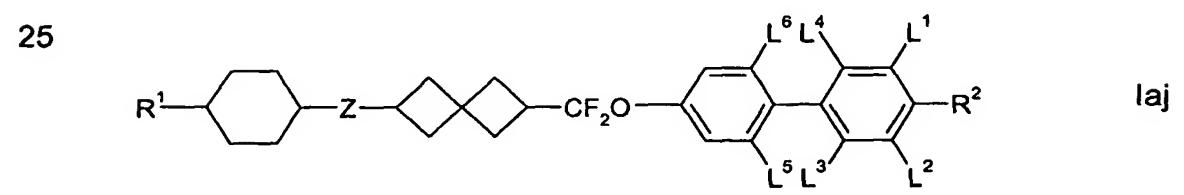
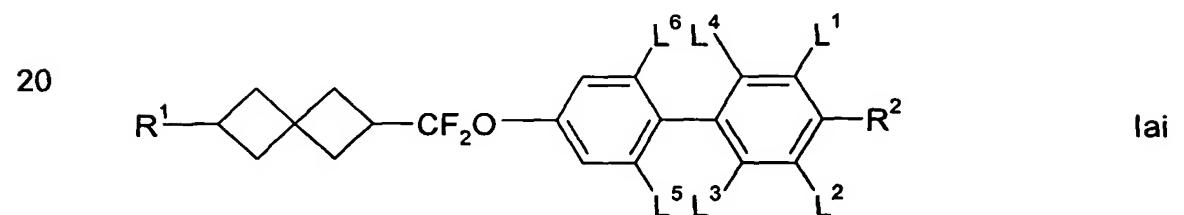
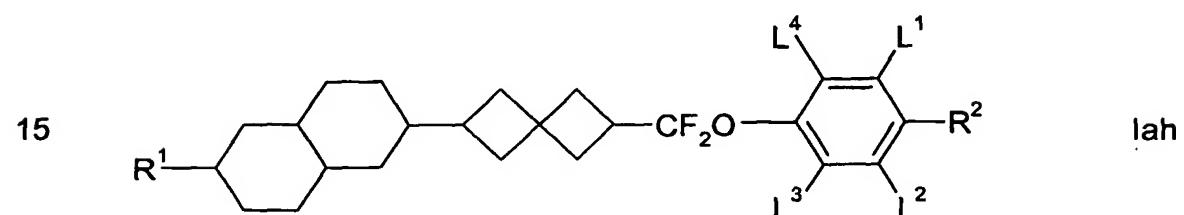
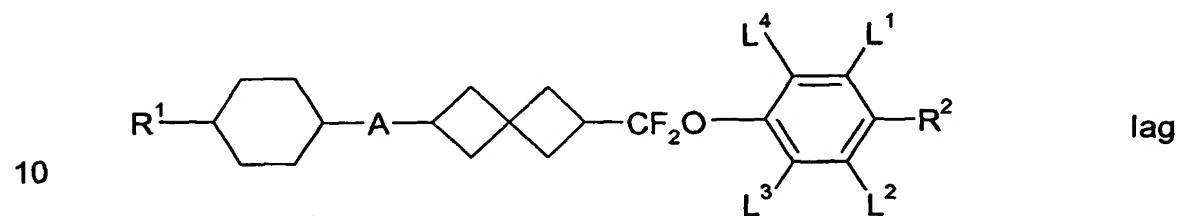
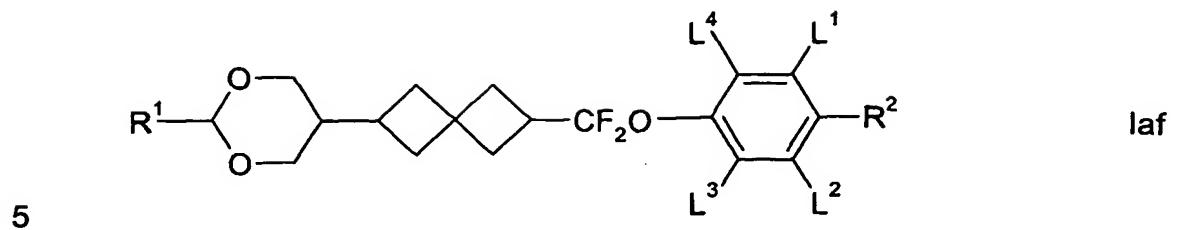


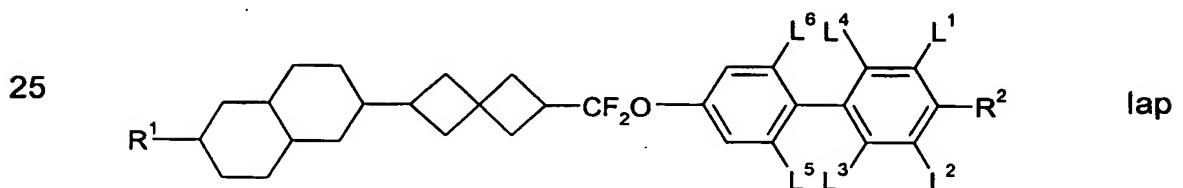
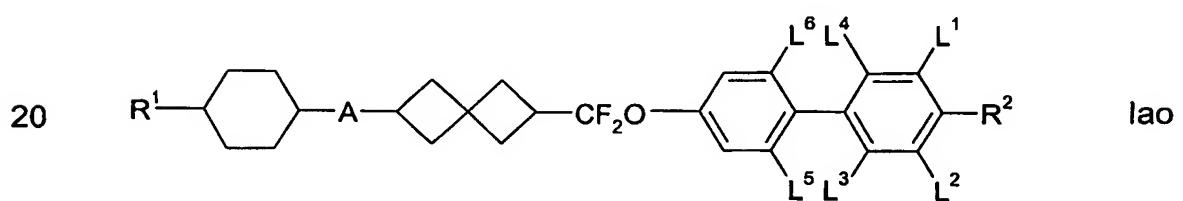
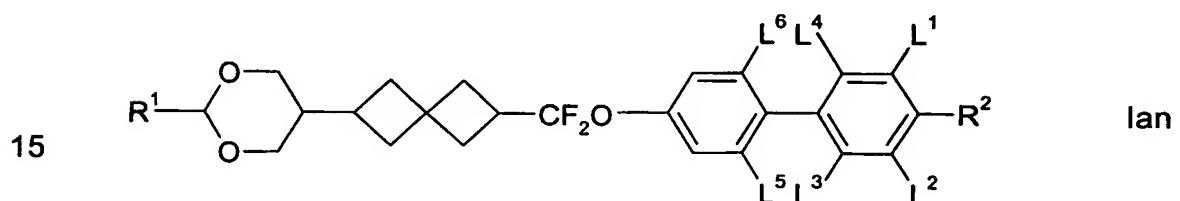
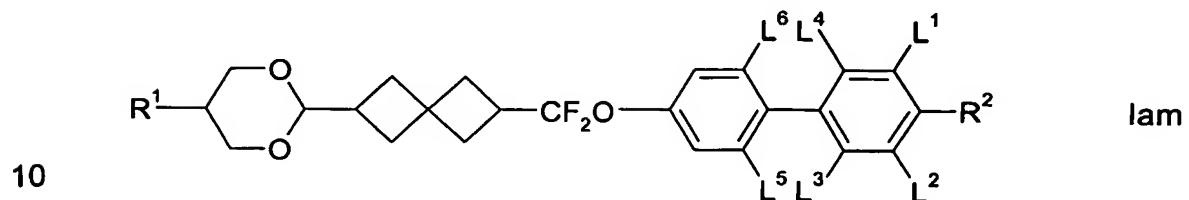
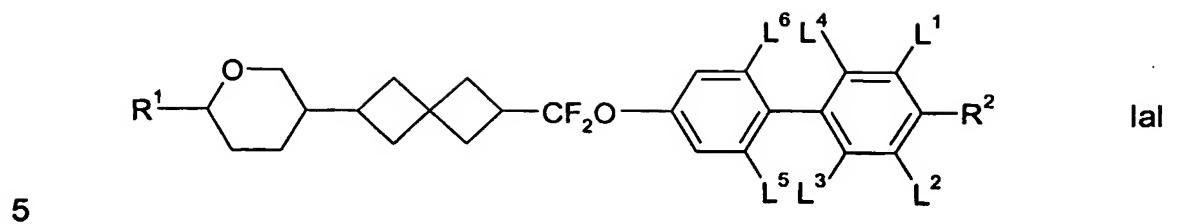
25



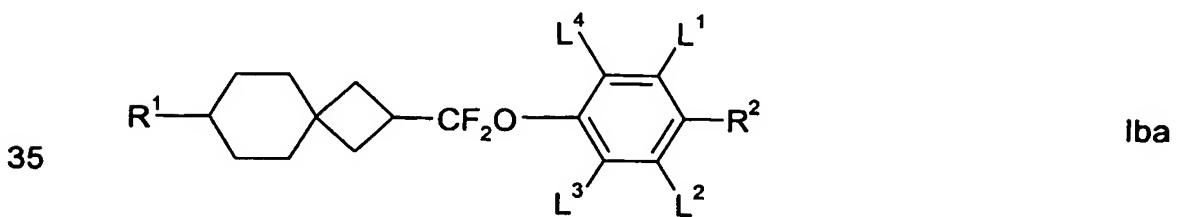
30

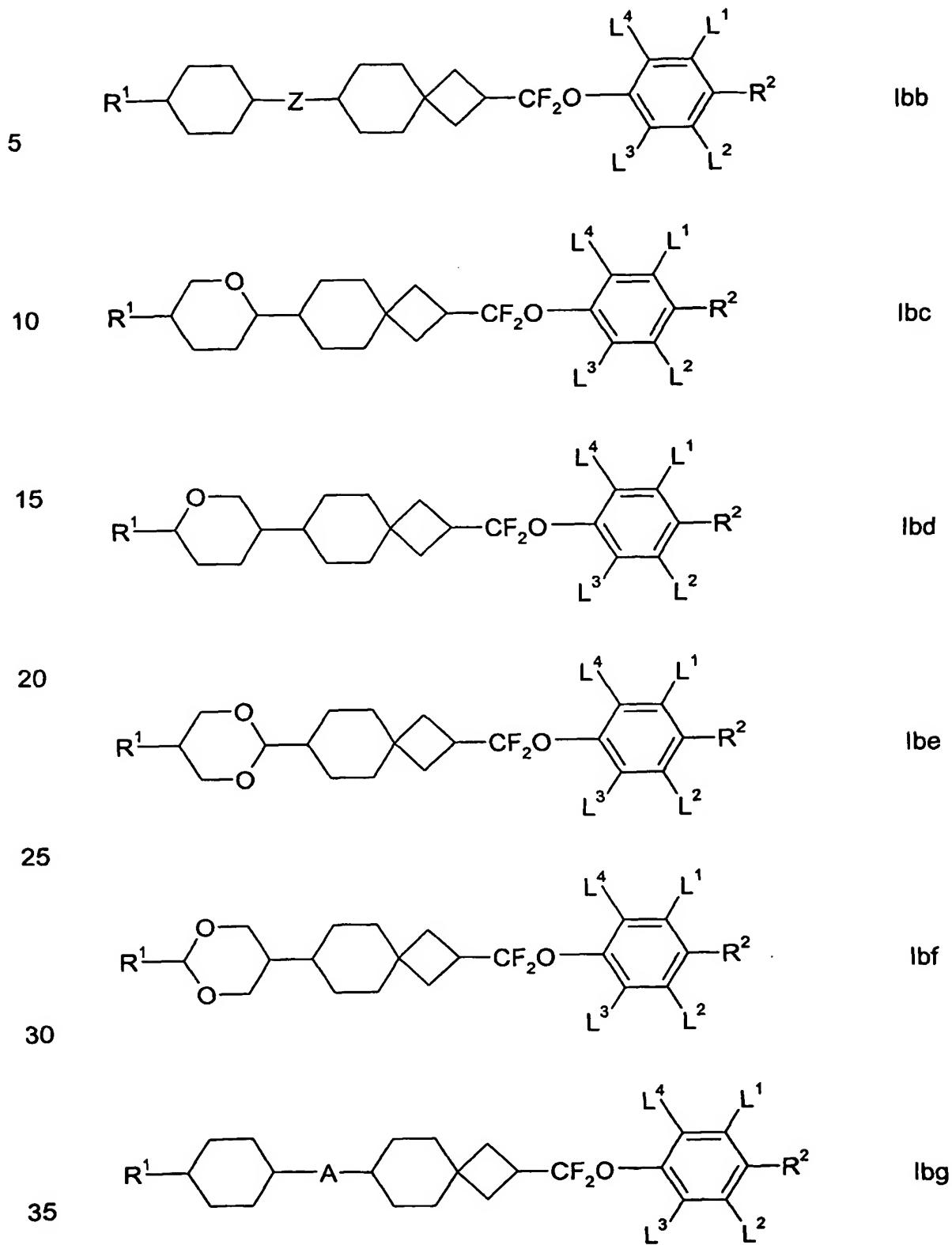
35

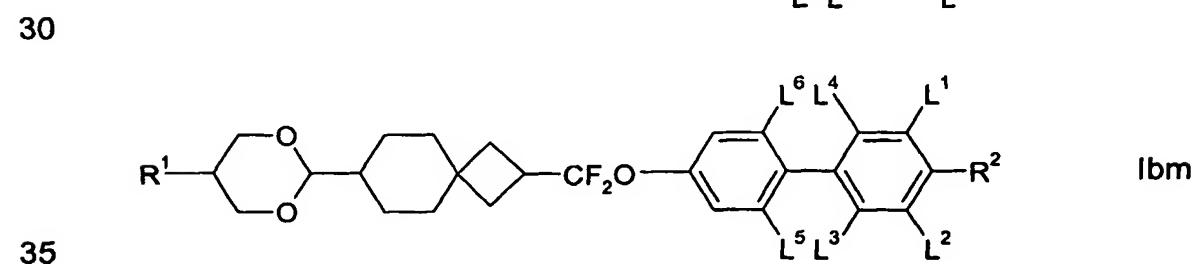
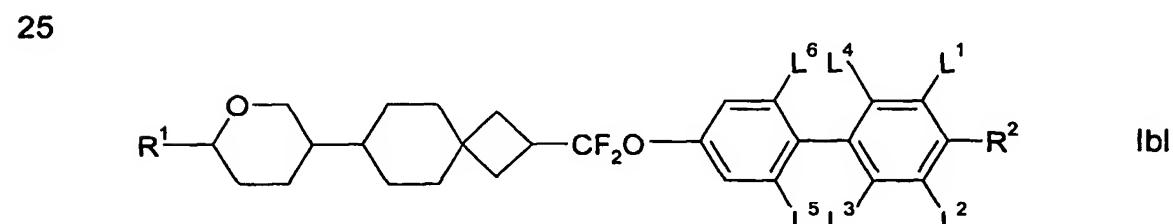
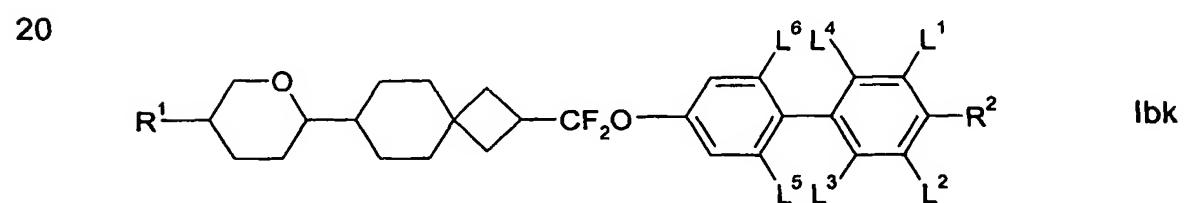
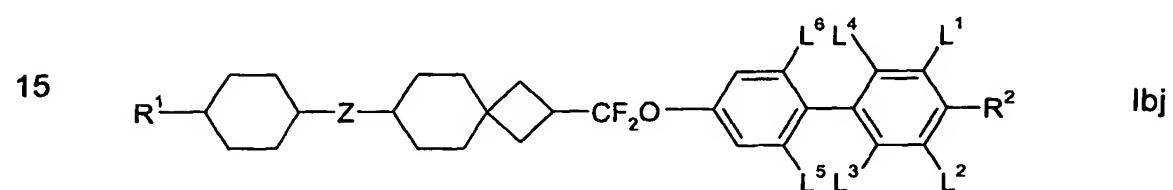
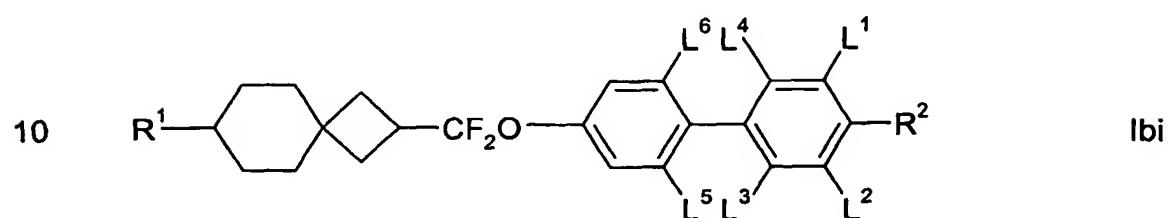
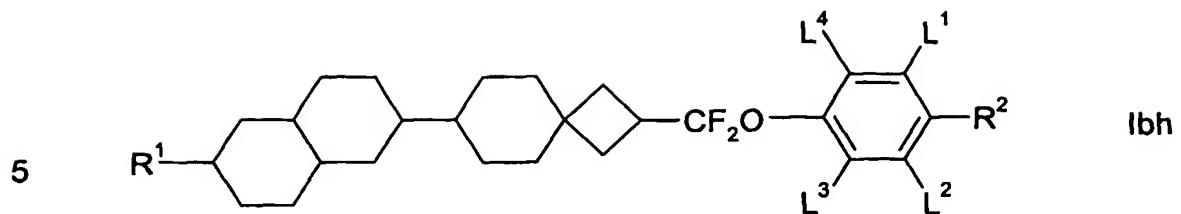


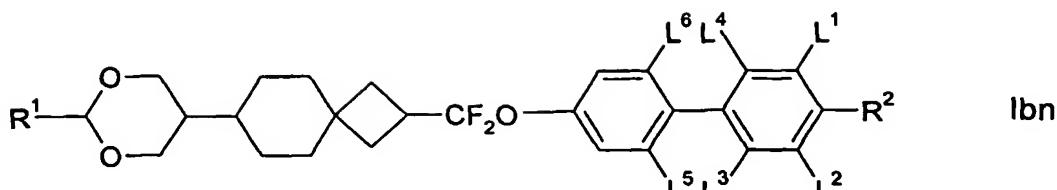


30 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Ib umfassen die folgenden Formeln:

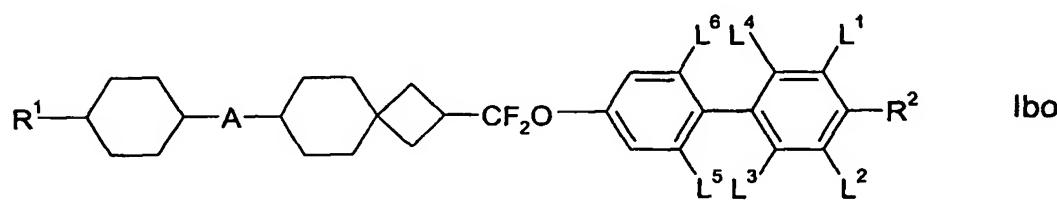




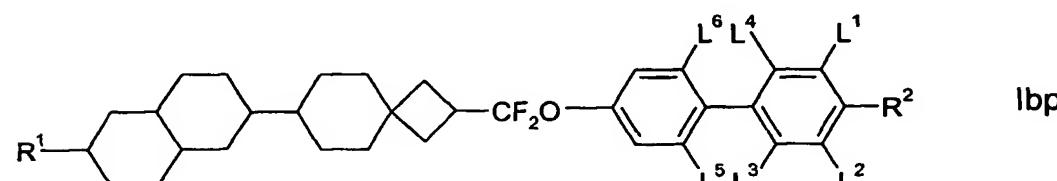




10



15



worin R¹, R², A und Z die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und L¹, L², L³, L⁴, L⁵ und L⁶ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F bedeuten.

20

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iaa bis Iap sowie Iba bis Ibp, worin R¹ H oder einen linearen Alkyl- bzw. Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl bzw. Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen bedeutet.

25

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iaa bis Iap sowie Iba bis Ibp, worin R² -F, -CF₃, -OCF₃, -CN, -NCS, -SF₅ oder -OC₂H₅ bedeutet.

30

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iaa bis Iah sowie Iba bis Ibh, worin R² -F, -CF₃, -OCF₃, -CN, -NCS, oder -SF₅ bedeutet, L¹ und L² unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H bedeuten und L³ und L⁴ H bedeuten.

35

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iaa bis Iah sowie Iba bis Ibh, worin R² -OC₂H₅ bedeutet, L² und L³ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H bedeuten und L¹ und L⁴ H bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iai bis Iap sowie Ibi bis Ibp, worin R² -F, -CF₃, -OCF₃, -CN, -NCS, oder -SF₅ bedeutet, L¹, L², L⁵ und L⁶ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H

5 bedeutet und L³ und L⁴ H bedeuten.

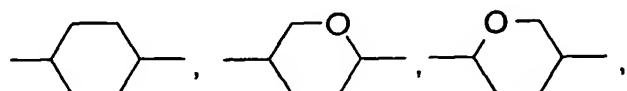
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Iai bis Iap sowie Ibi bis Ibp, worin R² -OC₂H₅ bedeutet, L², L³ und L⁶ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden F oder H bedeuten und L¹, L⁴ und L⁵ H bedeuten.

10

In den Verbindungen der Formeln Iab, Iaj, Ibb und Ibj bedeutet Z vorzugsweise -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂O- oder eine Einfachbindung, besonders bevorzugt eine Einfachbindung.

15

In den Verbindungen der Formeln Iag, Iao, Ibg und Ibo bedeutet A vorzugsweise



20



25

Falls R¹ und/oder R² in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Besonders bevorzugt ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl oder Pentadecyl.

30

Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 1 bis 10 C-Atome. Besonders bevorzugt ist die erste CH₂-Gruppe dieses Alkylrestes durch -O- ersetzt, so dass der Rest R¹ und/oder R² die Bedeutung Alkoxy erhält und

35

insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy oder Nonyloxy bedeutet.

Weiterhin kann auch eine CH₂-Gruppe an anderer Stelle durch -O- ersetzt sein, so dass der Rest R¹ und/oder R² vorzugsweise geradkettiges 2-Oxa-propyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl bedeutet.

Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl, und C₇-6-Alkenyl, besonders bevorzugt C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl.

Beispiele besonders bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl und 6-Heptenyl. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind insbesondere bevorzugt.

Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxcarbonylgruppe -O-CO-. Besonders bevorzugt sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach insbesondere Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyl-oxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 5 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxy-carbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxy-carbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl und 10 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

- Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO, CO-O oder O-CO- ersetzt ist, so kann dieser 15 geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders bevorzugt Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 20 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl und 9-Methacryloyloxynonyl.
- 25 Falls R¹ und/oder R² einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF₃ in ω -Position.
- 30 Falls R¹ und/oder R² einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R¹ und/oder R² können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen, flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

5 Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R¹ und/oder R² sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 10 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy und 1-Methylheptyloxy.

15 Formel I umfasst sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind 20 diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

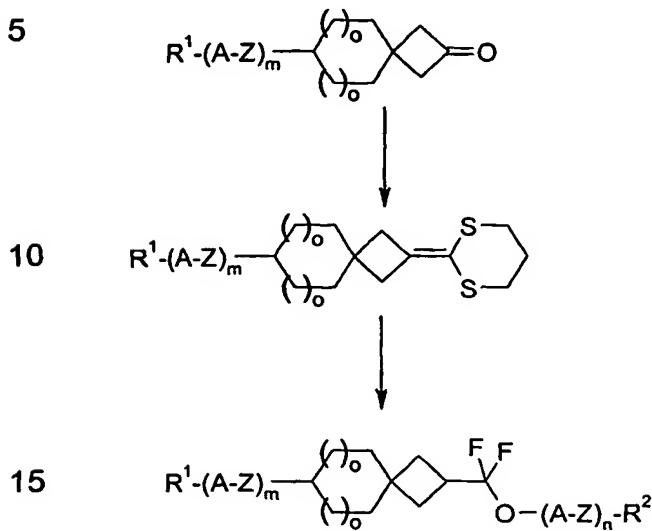
Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben- 25 Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

30 Die Verbindungen der Formel I können z.B. nach den folgenden Reaktionsschemata oder in Analogie dazu hergestellt werden. Weitere Synthesemethoden finden sich in den Beispielen.

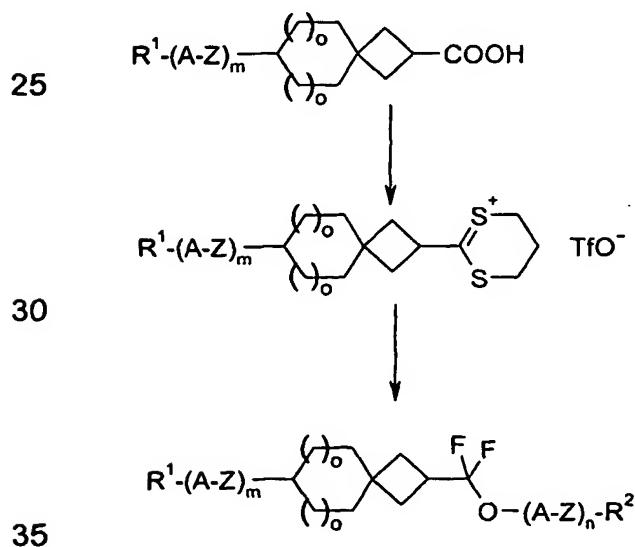
In den Schemata 1 bis 4 haben R¹, R², A, Z, n, m und o die vorstehend 35 angegebene Bedeutung. L¹, L², L³, L⁴, L⁵ und L⁶ bedeuten unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F.

Schema 1: ($\text{o} = 0, 1$)

Synthese offenbart in der WO 02/48073 A1.

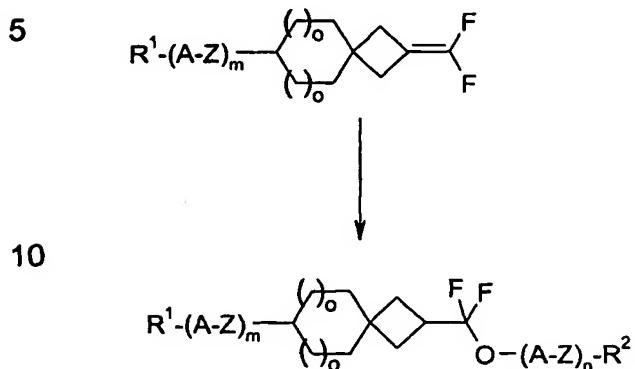
Schema 2: ($\text{o} = 0, 1$)

20 Synthese offenbart in der WO 01/64667 A1, in P. Kirsch, M. Bremer, A. Taugerbeck, T. Wallmichrath, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001, 40, 1480-1484, sowie in der in diesem Artikel zitierten Literatur.



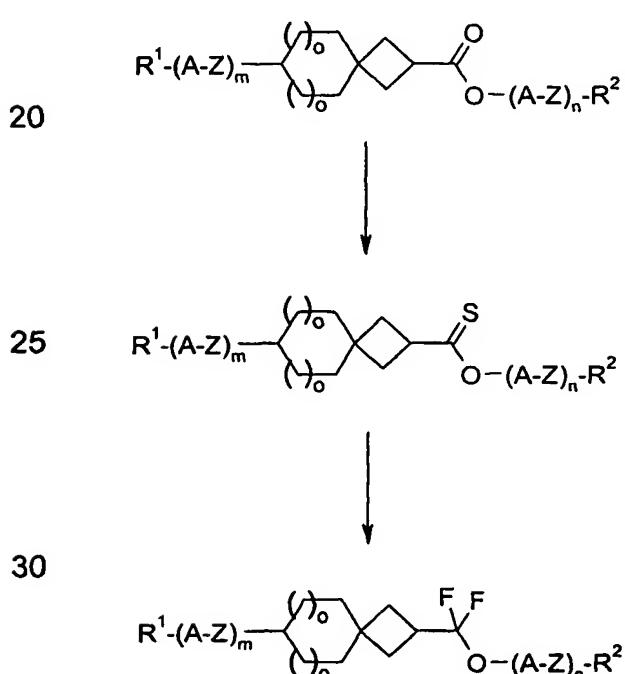
Schema 3: ($\alpha = 0, 1$)

Synthese offenbart in der EP 1 182 186 A2.



15 Schema 4: ($\alpha = 0, 1$)

Synthese offenbart in der EP 1 182 186 A2



35 Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Gegebenenfalls können die Ausgangsstoffe auch *in situ* gebildet werden, derart, dass man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

5

Die erfindungsgemäßen, flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, besonders bevorzugt 4 bis 30 Komponenten.

10

Insbesondere enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfin-

15

dungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-

20

carbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexyl-cyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclo-

25

hexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexyl-pyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyl-dioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenyllethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzyl-phenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylen-gruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

30

Die wichtigsten als weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

R'-L-E-R"

1

35

R'-L-COO-E-R"

2

R'-L-OOC-E-R"

3

R'-L-CH ₂ CH ₂ -E-R"	4
R'-L-C≡C-E-R"	5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbildern gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfundungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und/oder R" bedeuten jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen, -F, -Cl, -CN, -NCS, -(O)CH_{3-(k+l)}F_kCl_l, wobei i 0 oder 1, k und l unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3 sind und für die Summe (k + l) gilt: 1 ≤ (k + l) ≤ 3.

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a

bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

- 5 In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder -(O)_iCH_{3-(k+l)}F_kCl_l, wobei i 0 oder 1, k und l unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3 sind und für die Summe (k + l) gilt: 1 ≤ (k + l) ≤ 3. Die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.
- 10 In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.
- 15 In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN. Diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.
- 20 25 Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.
- 30 35 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus den Gruppen A, B und/oder C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

Gruppe A: 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, besonders bevorzugt 30 bis 90 %;

5 Gruppe B: 0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80%, besonders bevorzugt 10 bis 65 %;

Gruppe C: 0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %;

10 wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A, B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90 % und besonders bevorzugt 10 bis 90 % beträgt.

15 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, besonders bevorzugt 5 bis 30 % der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I. Des Weiteren bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40 %, besonders bevorzugt 45 bis 90 % an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier 20 oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation. Weiterhin ist es möglich, die Mischungen 30 auf andere herkömmliche Arten, z. B. durch Verwendung von Vormischungen, z. B. Homologen-Mischungen oder unter Verwendung von sogenannten "Multi-Bottle"-Systemen herzustellen.

35 Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0 bis 15 %, vorzugsweise 0 bis 10 %, pleochroitische Farbstoffe und/oder

chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Die einzelnen, zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,01 bis 6 %, vorzugsweise von 0,1 bis 3 %, eingesetzt. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen also der flüssigkristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

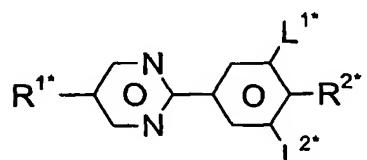
In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß der folgenden Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. n und m bedeuten ganze Zahlen, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 12, wobei n = m oder n ≠ m sein kann. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^{1*}, R^{2*}, L^{1*} und L^{2*}:

	Code für R ^{1*} , R ^{2*} , L ^{1*} , L ^{2*}	R ^{1*}	R ^{2*}	L ^{1*}	L ^{2*}
20	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
	nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
25	nN	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
	nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
30	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
	nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	F
	nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
35	n-Vm	C_nH_{2n+1}	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H
	nV-Vm	C_nH_{2n+1} -CH=CH-	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H

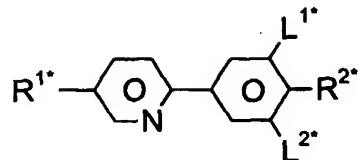
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A:

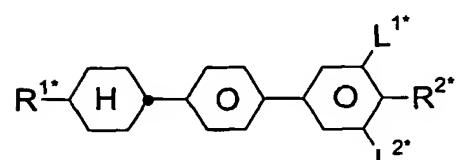
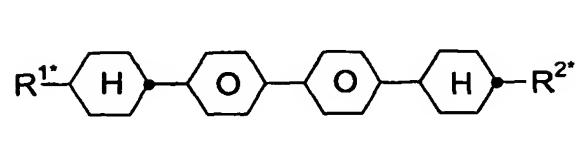
5



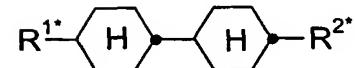
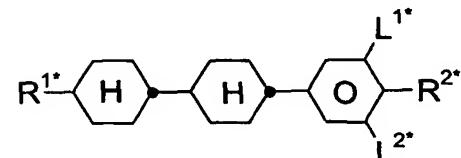
10

PYP**PYRP**

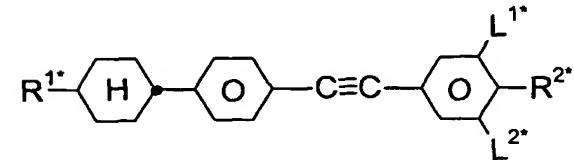
15

**BCH****CBC**

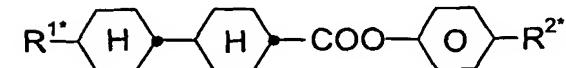
20

**CCH****CCP**

25

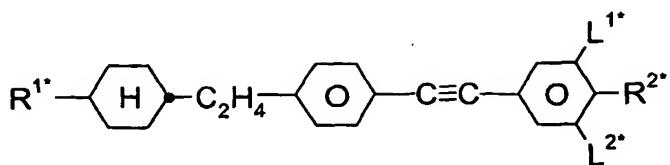
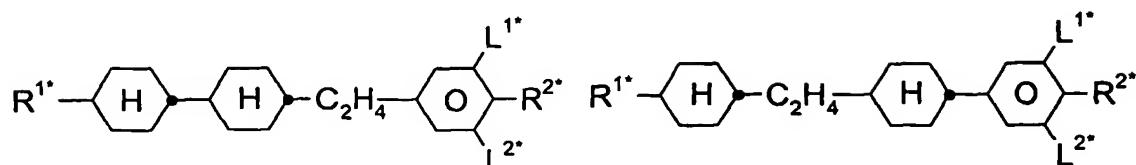
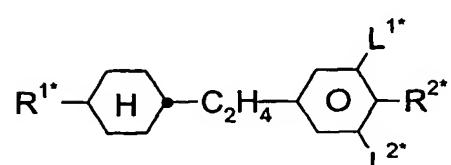
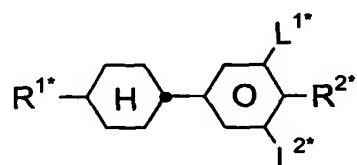
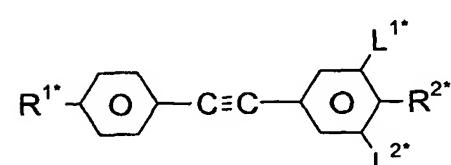
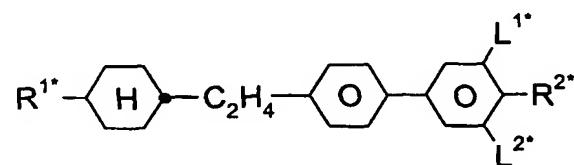
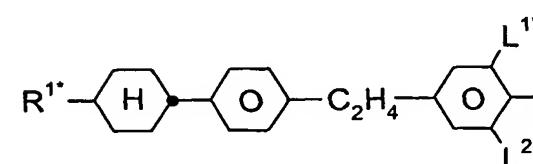
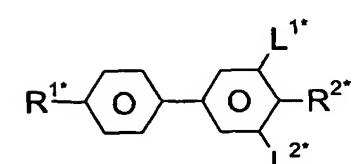
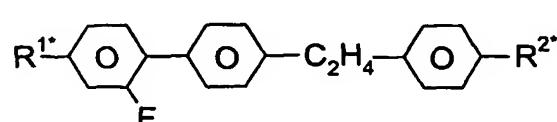
**CPTP**

30

**CP**

35

**CCPC**

**CEPTP****ECCP****CECP****EPCH****PCH****PTP****BECH****EBCH****CPC****B****FET-nF**

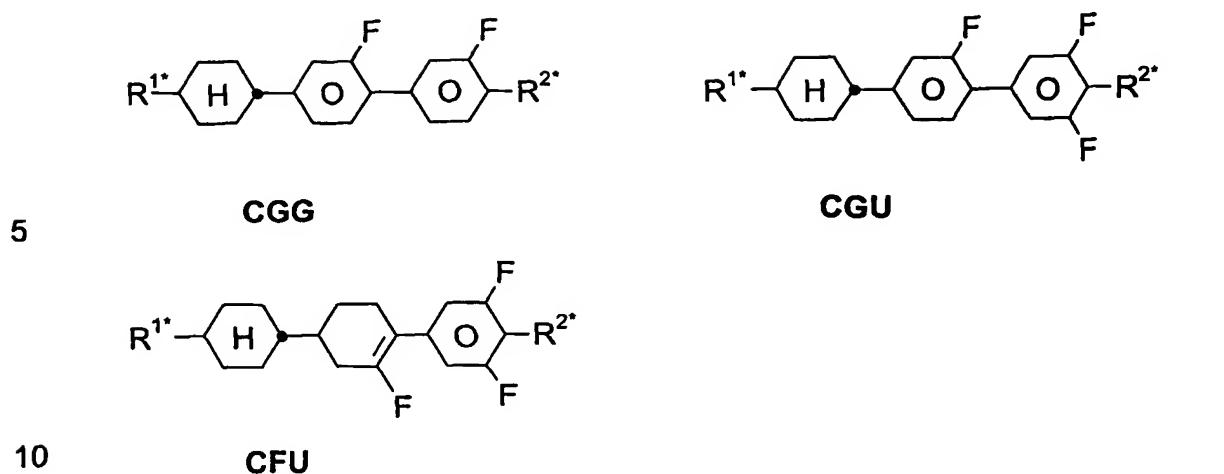
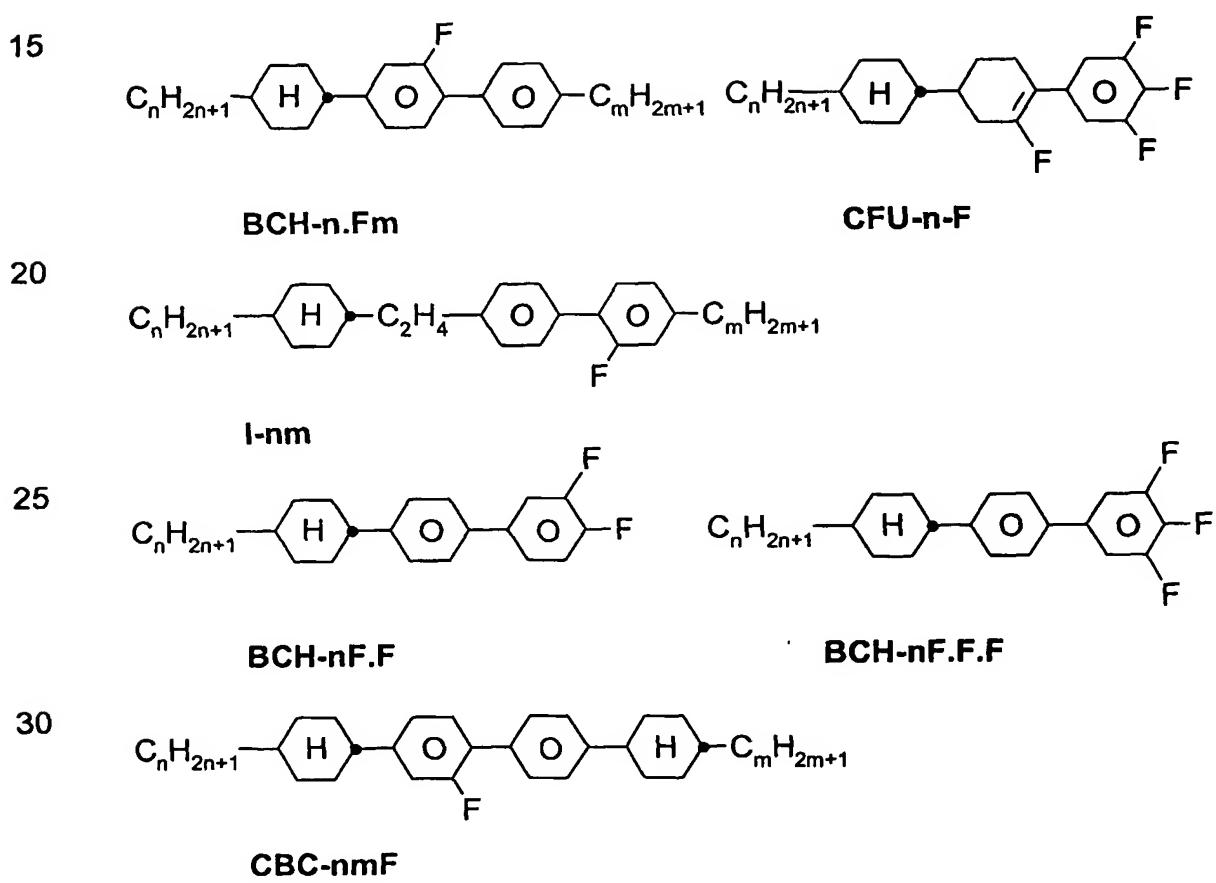
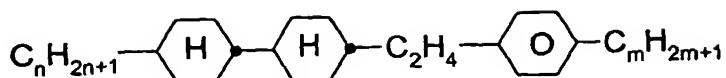
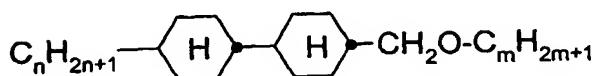


Tabelle B:



**ECCP-nm**

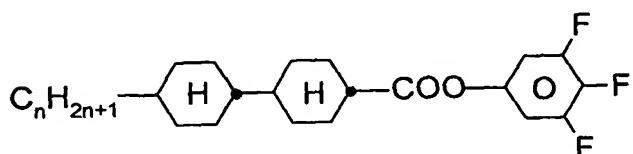
5

**CCH-n1Em**

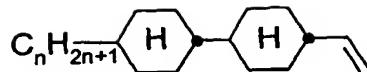
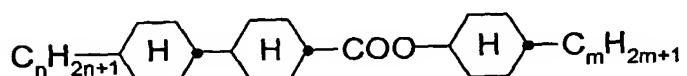
10

**OS-nm**

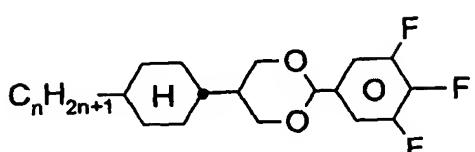
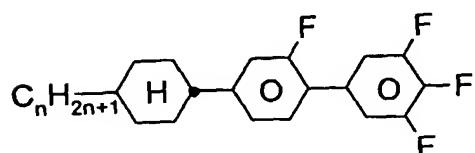
15

**CCZU-n-F**

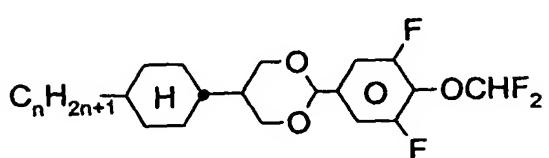
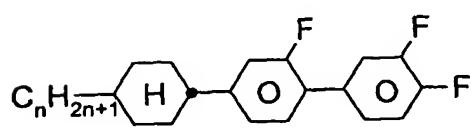
20

**CH-nm**

25

**CC-n-V**

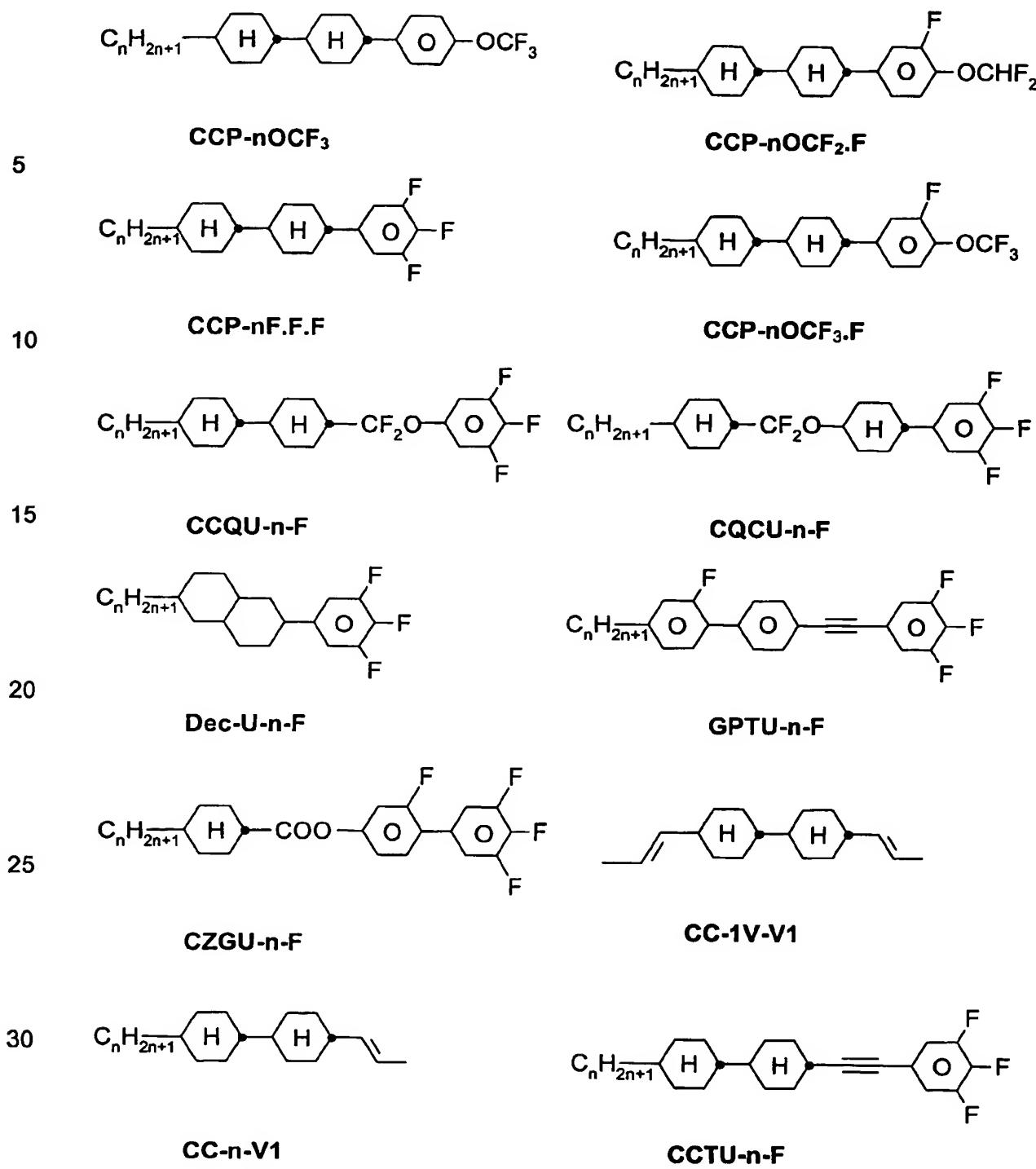
30

**CGG-n-F**

35

CDU-n-OD

- 28 -



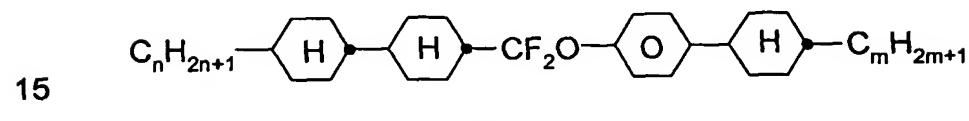
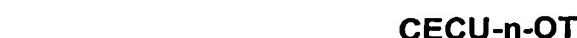
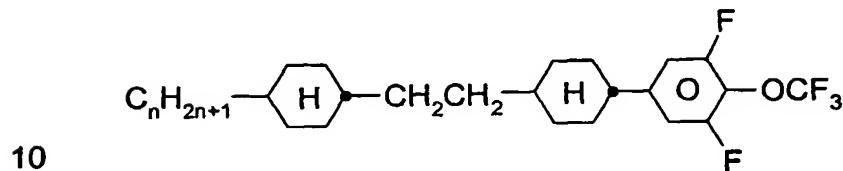
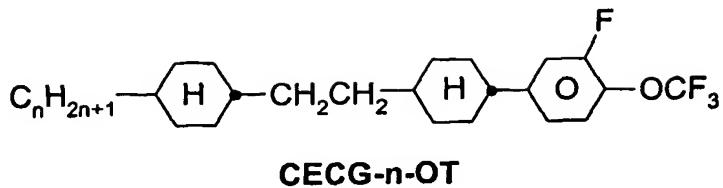
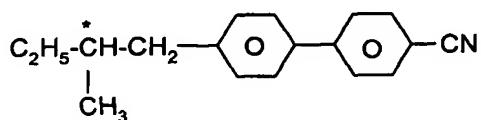
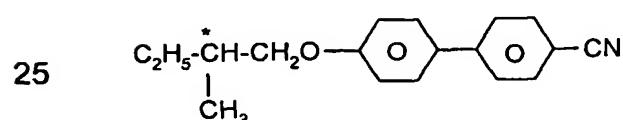


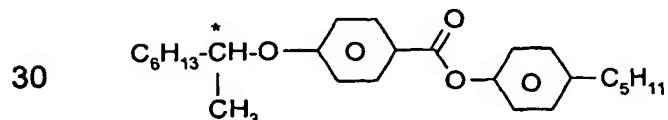
Tabelle C:

20

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

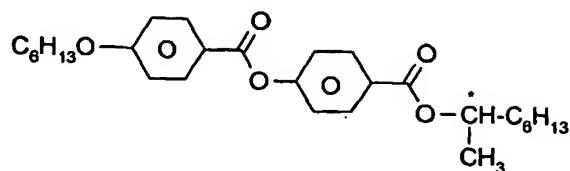
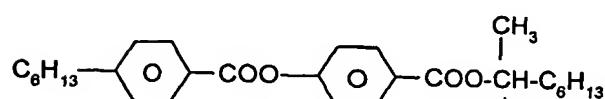
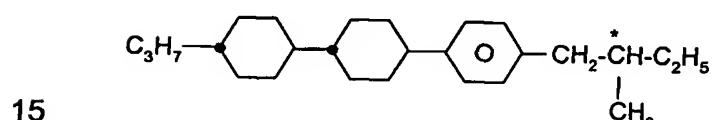
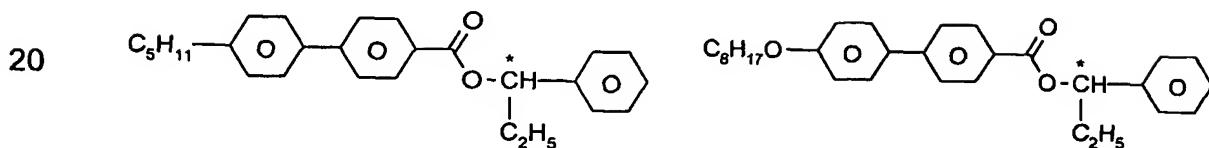
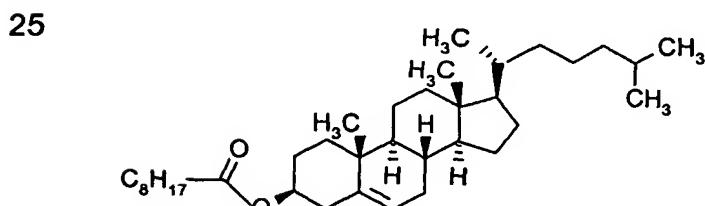


G 15

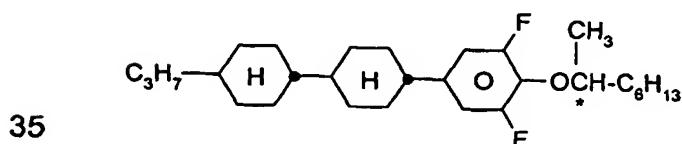


CB 15



**CM 33****R/S 811****CM 44****CM 45****CM 47**

30
CN

**R/S 2011**

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen, die neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I zwei, drei oder mehr Verbindungen ausgewählt aus der Tabelle B enthalten.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt und Klp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner

10

Zustand, N = nematische Phase, Sm = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie (1kHz, 20°C).

15

Die Δn - und $\Delta \epsilon$ -Werte der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden durch Extrapolation aus flüssigkristallinen Mischungen erhalten, die zu 10 % aus der jeweiligen erfindungsgemäßen Verbindung und zu 90 % aus dem kommerziell erhältlichen Flüssigkristall ZLI 4792 (Fa. Merck, Darmstadt) bestanden.

20

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

25

Vor- und nachstehend werden folgende Abkürzungen verwendet:

30

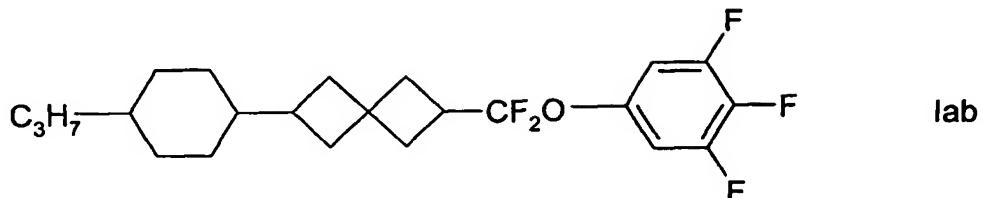
DBH	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin
DMF	Dimethylformamid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
n-BuLi	n-Butyllithium
RT	Raumtemperatur (etwa 20°C)
THF	Tetrahydrofuran

35

Beispiel 1

Die Verbindung der folgenden Formel

5

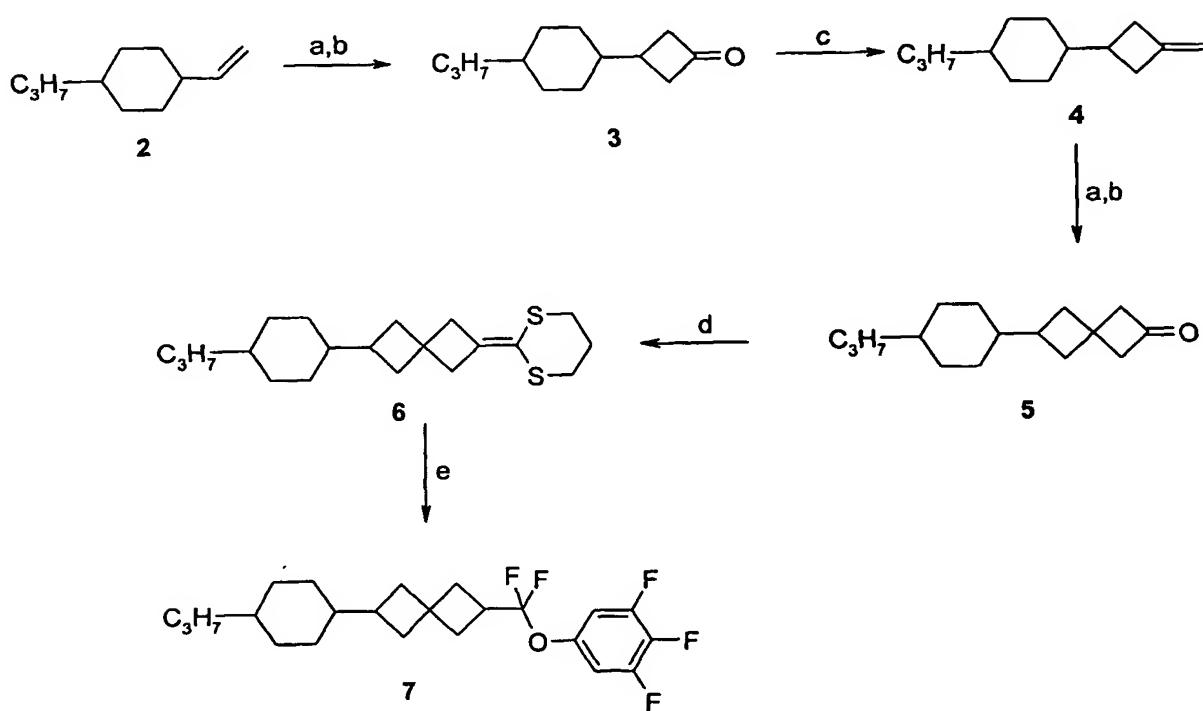


10

2-(Difluor-[3,4,5-trifluorophenyl]oxymethyl)-6-(4-propylcyclohexyl)spiro[3.3]-heptan [7]

wird wie folgt hergestellt:

15



20

25

30

Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) Trichloracetylchlorid, Zn, Ether; b) Zn, HOAc; c) $(Ph_3P)CH^+Br^-$, KOtBu, THF; 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian, nBuLi, THF, $-78^\circ C \rightarrow RT$; e) 1. 3,4,5-Trifluorphenol, Et_3N , CH_2Cl_2 , $-78^\circ C$; 2. $Et_3N\cdot 3HF$, DBH, $78^\circ C \rightarrow RT$.

35

1. Stufe**2-(6-{4-n-Propylcyclohexyl}spiro[3.3]hept-2-yliden)[1,3]dithian 6**

5 15,5 g (80,3 mmol) 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian werden in 150 ml THF gelöst und bei -70°C 51 ml (80,3 mmol) n-BuLi (15 proz. in Hexan) zügig zutropfen gelassen. Anschließend lässt man den Ansatz innerhalb von 4 Stunden auf 0°C auftauen, röhrt 10 Minuten ohne Kühlung, kühlt erneut auf -70°C ab und gibt eine Lösung von 17,0 g (72,5 mmol) 6-(4-n-
10 Propylcyclohexyl)-spiro[3.3]heptan-2-on 5 in 50 ml THF tropfenweise hinzu. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur röhren gelassen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel
15 wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus n-Heptan umkristallisiert. Man erhält das Dithioacetal 6 als farblose Blättchen.

2. Stufe

20 10,0 g (29,7 mmol) des Dithioacetals 6 werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und unter Eis-Kochsalzkühlung 2,6 ml (30,0 mmol) Trifluormethansulfonsäure zutropfen gelassen. Nach 5 Minuten wird die Kühlung entfernt und der Ansatz 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf -70°C gekühlt, eine Mischung aus 7,5 ml (54,0 mmol) Triethylamin und 6,67 g (45,0 mol) Trifluorphenol in 30 ml Dichlormethan hinzugegeben und 1 Stunde bei -70°C gerührt. Dann werden 24,2 ml (0,150 mol) Triethylamin-tris(hydrofluorid) hinzugegeben und nach 5 Minuten 42,9 g (0,150 mol) DBH, suspendiert in 60 ml Dichlormethan, portionsweise innerhalb von ca. 30 Minuten hinzugegeben. Nach 90 Minuten wird der
25 Ansatz auftauen gelassen und mit 1 M Natronlauge und wäßriger Hydrogensulfatlösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit n-Heptan über Kieselgel filtriert. Man erhält die
30 Spiroverbindung 7 als farblosen Feststoff vom Schmelzpunkt: 43°C.
35

K 43 N 46,6 I

$\Delta\epsilon = 9,1$

$\Delta n = 0,0668$

$\gamma_1 = 132 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

5

$^{19}\text{F-NMR}$ (235 MHz, CDCl_3)

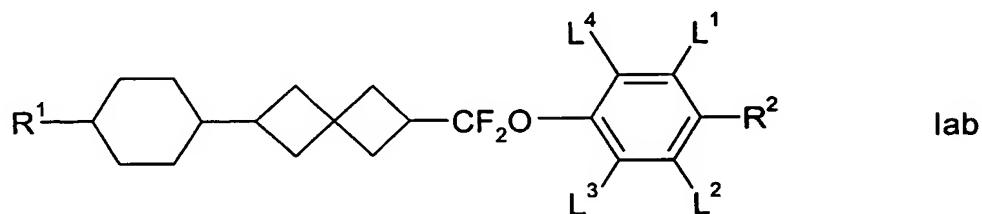
$\delta = -79,2 \text{ ppm}$ (d, $^3J_{\text{F},\text{H}} = 10,6 \text{ Hz}$, 2 F, CF_2O), $-133,2$ (m_c, 2 F, Ar-F), $-164,7$ (tt, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 20,8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F},\text{H}} = 5,9 \text{ Hz}$, 1 F, Ar-F).

10

Analog Beispiel 1 werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

Beispiele 2-126

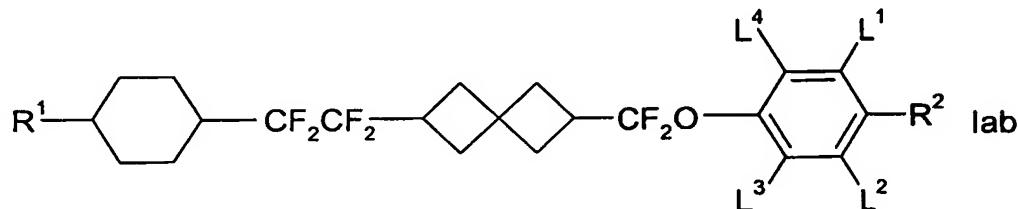
15



20

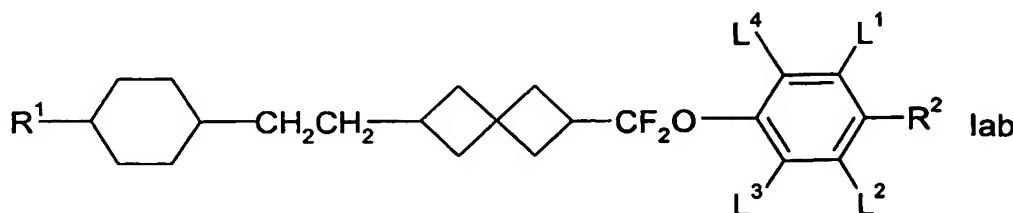
Beispiele 127-252

25

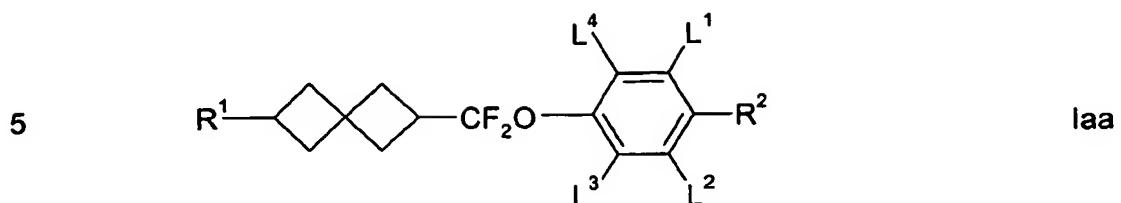


Beispiele 253-378

30



35

Beispiele 379-504

	Beispiele		R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²		
10	1.	127.	253.	379.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	F
	2.	128.	254.	380.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	F
	3.	129.	255.	381.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	F
	4.	130.	256.	382.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	F
15	5.	131.	257.	383.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	F
	6.	132.	258.	384.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	F
	7.	133.	259.	385.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	F
	8.	134.	260.	386.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	F
	9.	135.	261.	387.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	F
20	10.	136.	262.	388.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	F
	11.	137.	263.	389.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	F
	12.	138.	264.	390.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	F
	13.	139.	265.	391.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	F
25	14.	140.	266.	392.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	F
	15.	141.	267.	393.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	F
	16.	142.	268.	394.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	F
	17.	143.	269.	395.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	F
	18.	144.	270.	396.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	F
30	19.	145.	271.	397.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CF ₃
	20.	146.	272.	398.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	CF ₃
	21.	147.	273.	399.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CF ₃
	22.	148.	274.	400.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CF ₃
35	23.	149.	275.	401.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CF ₃
	24.	150.	276.	402.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CF ₃

- 36 -

Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
5	25.	151.	277.	403.	C ₄ H ₉	H	H	H	CF ₃
	26.	152.	278.	404.	C ₄ H ₉	F	H	H	CF ₃
	27.	153.	279.	405.	C ₄ H ₉	F	F	H	CF ₃
	28.	154.	280.	406.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	CF ₃
	29.	155.	281.	407.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	CF ₃
	30.	156.	282.	408.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	CF ₃
10	31.	157.	283.	409.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	CF ₃
	32.	158.	284.	410.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	CF ₃
	33.	159.	285.	411.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	CF ₃
	34.	160.	286.	412.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	CF ₃
	35.	161.	287.	413.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	CF ₃
	36.	162.	288.	414.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	CF ₃
15	37.	163.	289.	415.	C ₂ H ₅	H	H	H	OCF ₃
	38.	164.	290.	416.	C ₂ H ₅	F	H	H	OCF ₃
	39.	165.	291.	417.	C ₂ H ₅	F	F	H	OCF ₃
	40.	166.	292.	418.	C ₃ H ₇	H	H	H	OCF ₃
	41.	167.	293.	419.	C ₃ H ₇	F	H	H	OCF ₃
	42.	168.	294.	420.	C ₃ H ₇	F	F	H	OCF ₃
20	43.	169.	295.	421.	C ₄ H ₉	H	H	H	OCF ₃
	44.	170.	296.	422.	C ₄ H ₉	F	H	H	OCF ₃
	45.	171.	297.	423.	C ₄ H ₉	F	F	H	OCF ₃
	46.	172.	298.	424.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	OCF ₃
	47.	173.	299.	425.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	OCF ₃
	48.	174.	300.	426.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	OCF ₃
25	49.	175.	301.	427.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	OCF ₃
	50.	176.	302.	428.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	OCF ₃
	51.	177.	303.	429.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	OCF ₃
	52.	178.	304.	430.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	OCF ₃
	53.	179.	305.	431.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	OCF ₃
	54.	180.	306.	432.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	OCF ₃
35	55.	181.	307.	433.	C ₂ H ₅	H	H	H	CN
	56.	182.	308.	434.	C ₂ H ₅	F	H	H	CN

- 37 -

Beispiele			R¹	L¹	L²	L³	L⁴	R²		
5	57.	183.	309.	435.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CN
	58.	184.	310.	436.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CN
	59.	185.	311.	437.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CN
	60.	186.	312.	438.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CN
	61.	187.	313.	439.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	CN
	62.	188.	314.	440.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	CN
10	63.	189.	315.	441.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	CN
	64.	190.	316.	442.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	CN
	65.	191.	317.	443.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	CN
	66.	192.	318.	444.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	CN
	67.	193.	319.	445.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	CN
15	68.	194.	320.	446.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	CN
	69.	195.	321.	447.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	CN
	70.	196.	322.	448.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	CN
	71.	197.	323.	449.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	CN
	72.	198.	324.	450.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	CN
	73.	199.	325.	451.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	NCS
20	74.	200.	326.	452.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	NCS
	75.	201.	327.	453.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	NCS
	76.	202.	328.	454.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	NCS
	77.	203.	329.	455.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	NCS
	78.	204.	330.	456.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	NCS
25	79.	205.	331.	457.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	NCS
	80.	206.	332.	458.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	NCS
	81.	207.	333.	459.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	NCS
	82.	208.	334.	460.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	NCS
	83.	209.	335.	461.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	NCS
30	84.	210.	336.	462.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	NCS
	85.	211.	337.	463.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	NCS
	86.	212.	338.	464.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	NCS
	87.	213.	339.	465.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	NCS
	88.	214.	340.	466.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	NCS

	Beispiele				R¹	L¹	L²	L³	L⁴	R²
5	89.	215.	341.	467.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	NCS
	90.	216.	342.	468.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	NCS
	91.	217.	343.	469.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	SF ₅
	92.	218.	344.	470.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	SF ₅
	93.	219.	345.	471.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	SF ₅
	94.	220.	346.	472.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	SF ₅
	95.	221.	347.	473.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	SF ₅
10	96.	222.	348.	474.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	SF ₅
	97.	223.	349.	475.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	SF ₅
	98.	224.	350.	476.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	SF ₅
	99.	225.	351.	477.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	SF ₅
	100.	226.	352.	478.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	SF ₅
15	101.	227.	353.	479.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	SF ₅
	102.	228.	354.	480.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	SF ₅
	103.	229.	355.	481.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	SF ₅
	104.	230.	356.	482.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	SF ₅
20	105.	231.	357.	483.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	SF ₅
	106.	232.	358.	484.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	SF ₅
	107.	233.	359.	485.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	SF ₅
	108.	234.	360.	486.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	SF ₅
	109.	235.	361.	487.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
25	110.	236.	362.	488.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	111.	237.	363.	489.	C ₂ H ₅	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	112.	238.	364.	490.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	113.	239.	365.	491.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
30	114.	240.	366.	492.	C ₃ H ₇	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	115.	241.	367.	493.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	116.	242.	368.	494.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	117.	243.	369.	495.	C ₄ H ₉	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	118.	244.	370.	496.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
35	119.	245.	371.	497.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	120.	246.	372.	498.	C ₅ H ₁₁	F	H	F	H	OC ₂ H ₅

- 39 -

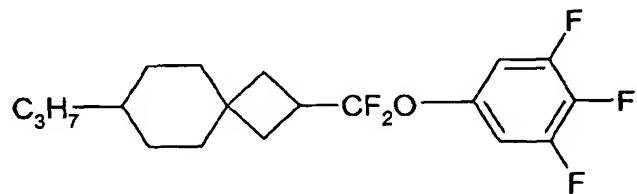
Beispiele				R¹	L¹	L²	L³	L⁴	R²	
5	121.	247.	373.	499.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	122.	248.	374.	500.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	123.	249.	375.	501.	C ₆ H ₁₃	F	H	F	H	OC ₂ H ₅
	124.	250.	376.	502.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	OC ₂ H ₅
	125.	251.	377.	503.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	OC ₂ H ₅
	126.	252.	378.	504.	C ₇ H ₁₅	F	H	F	H	OC ₂ H ₅

10

Beispiel 505

Die Verbindung der folgenden Formel

15



Iba

20

2-(Difluor-[3,4,5-trifluorophenyl]oxymethyl)-7-(4-n-propylcyclohexyl)-spiro[5.3]nonan (11)

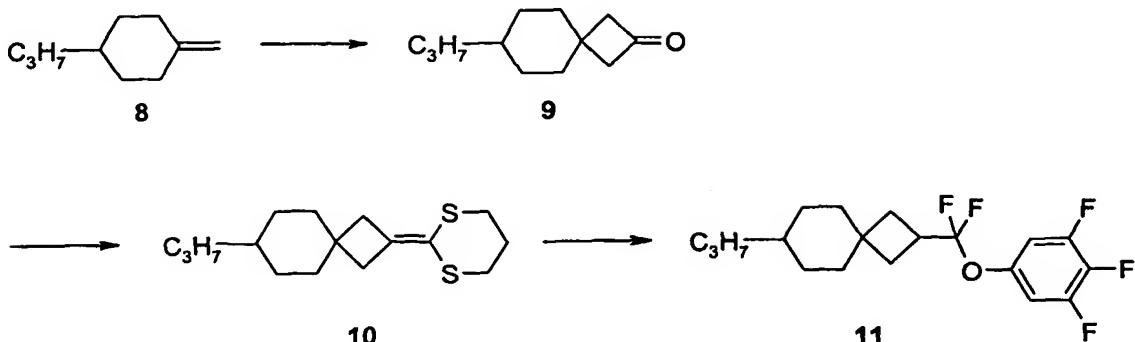
wird wie folgt hergestellt:

25

In Analogie zu der in Beispiel 1 beschriebenen Synthese wird 2-(Difluor-[3,4,5-trifluorophenyl]oxymethyl)-7-(4-n-propylcyclohexyl)spiro[5.3]nonan (11) aus 7-(4-n-propylcyclohexyl)spiro[5.3]nonan-2-on (9) erhalten.

30

35



10 8,90 g (32,0 mmol) des Dithioacetals **10** werden in 80 ml Dichlormethan gelöst und unter Eis-Kochsalzkühlung 2,8 ml (32,0 mmol) Trifluormethansulfonsäure zutropfen gelassen. Nach 5 Minuten wird die Kühlung entfernt und der Ansatz 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf -70°C gekühlt, eine Mischung aus 7,1 ml (51,0 mmol) Triethylamin und 7,10 g (48,0 mmol) Trifluorphenol in 80 ml Dichlormethan hinzugegeben und 1 Stunde bei -70°C gerührt. Dann werden 25,8 ml (0,160 mol) Triethylamin-tris(hydrofluorid) hinzugegeben und nach 5 Minuten 45,8 g (0,150 mol) DBH, suspendiert in 60 ml Dichlormethan, portionsweise innerhalb von ca. 30 Minuten hinzugegeben. Nach 90 Minuten wird der Ansatz auftauen gelassen und mit 1 M Natronlauge und wäßriger Hydrogensulfatlösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit n-Heptan über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Siedepunkt: 158°C/0,1 mbar). Man erhält die Spiroverbindung **11**.

$$\Delta\varepsilon = 7,4$$

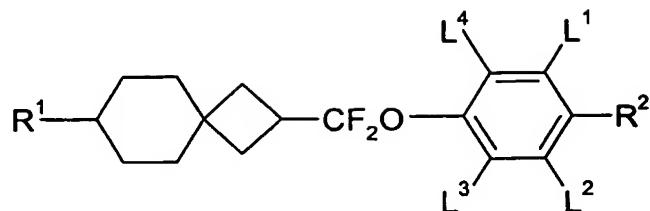
$$\Delta n = 0.0641$$

30

Analog Beispiel 505 werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden, erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

Beispiele 506-630

5

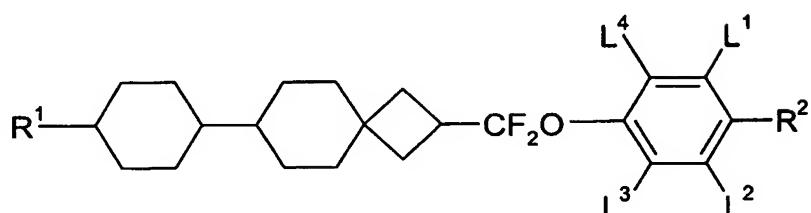


Iba

10

Beispiele 631-756

15

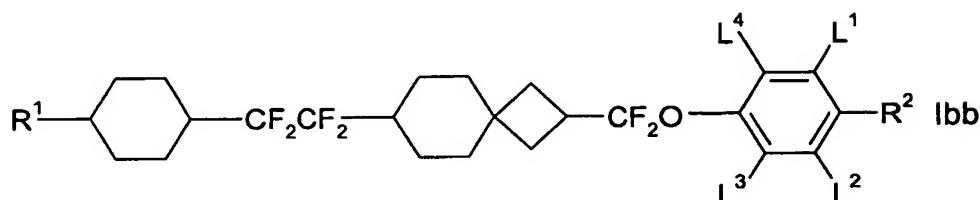


Ibb

20

Beispiele 757-882

25

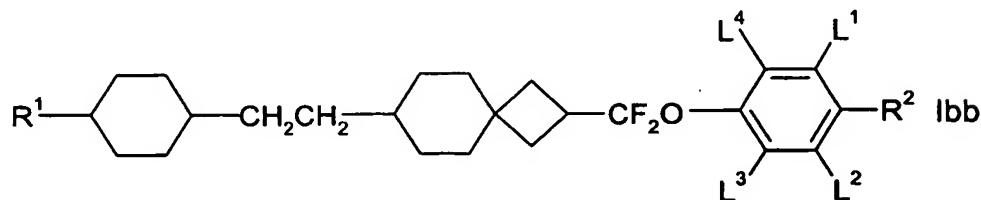


Ibb

30

Beispiele 883-1008

35



Ibb

- 42 -

Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²	
5	505.	631.	757.	883.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	F
	506.	632.	758.	884.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	F
	507.	633.	759.	885.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	F
	508.	634.	760.	886.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	F
	509.	635.	761.	887.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	F
	510.	636.	762.	888.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	F
10	511.	637.	763.	889.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	F
	512.	638.	764.	890.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	F
	513.	639.	765.	891.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	F
	514.	640.	766.	892.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	F
	515.	641.	767.	893.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	F
	516.	642.	768.	894.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	F
15	517.	643.	769.	895.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	F
	518.	644.	770.	896.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	F
	519.	645.	771.	897.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	F
	520.	646.	772.	898.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	F
	521.	647.	773.	899.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	F
	522.	648.	774.	900.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	F
20	523.	649.	775.	901.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CF ₃
	524.	650.	776.	902.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	CF ₃
	525.	651.	777.	903.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CF ₃
	526.	652.	778.	904.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CF ₃
	527.	653.	779.	905.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CF ₃
	528.	654.	780.	906.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CF ₃
25	529.	655.	781.	907.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	CF ₃
	530.	656.	782.	908.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	CF ₃
	531.	657.	783.	909.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	CF ₃
	532.	658.	784.	910.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	CF ₃
	533.	659.	785.	911.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	CF ₃
	534.	660.	786.	912.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	CF ₃
30	535.	661.	787.	913.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	CF ₃
	536.	662.	788.	914.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	CF ₃

- 43 -

	Beispiele			R¹	L¹	L²	L³	L⁴	R²	
5	537.	663.	789.	915.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	CF ₃
	538.	664.	790.	916.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	CF ₃
	539.	665.	791.	917.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	CF ₃
	540.	666.	792.	918.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	CF ₃
	541.	667.	793.	919.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	OCF ₃
	542.	668.	794.	920.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	OCF ₃
10	543.	669.	795.	921.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	OCF ₃
	544.	670.	796.	922.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	OCF ₃
	545.	671.	797.	923.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	OCF ₃
	546.	672.	798.	924.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	OCF ₃
	547.	673.	799.	925.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	OCF ₃
	548.	674.	800.	926.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	OCF ₃
15	549.	675.	801.	927.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	OCF ₃
	550.	676.	802.	928.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	OCF ₃
	551.	677.	803.	929.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	H	OCF ₃
	552.	678.	804.	930.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	H	OCF ₃
	553.	679.	805.	931.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H	OCF ₃
	554.	680.	806.	932.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	H	OCF ₃
20	555.	681.	807.	933.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	H	OCF ₃
	556.	682.	808.	934.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	H	OCF ₃
	557.	683.	809.	935.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	H	OCF ₃
	558.	684.	810.	936.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	H	OCF ₃
	559.	685.	811.	937.	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CN
	560.	686.	812.	938.	C ₂ H ₅	F	H	H	H	CN
25	561.	687.	813.	939.	C ₂ H ₅	F	F	H	H	CN
	562.	688.	814.	940.	C ₃ H ₇	H	H	H	H	CN
	563.	689.	815.	941.	C ₃ H ₇	F	H	H	H	CN
	564.	690.	816.	942.	C ₃ H ₇	F	F	H	H	CN
	565.	691.	817.	943.	C ₄ H ₉	H	H	H	H	CN
	566.	692.	818.	944.	C ₄ H ₉	F	H	H	H	CN
30	567.	693.	819.	945.	C ₄ H ₉	F	F	H	H	CN
	568.	694.	820.	946.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	CN

- 44 -

Beispiele				R ¹	L ¹	L ²	L ³	L ⁴	R ²
5	569.	695.	821.	947.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	CN
	570.	696.	822.	948.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	CN
	571.	697.	823.	949.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	CN
	572.	698.	824.	950.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	CN
	573.	699.	825.	951.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	CN
	574.	700.	826.	952.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	CN
10	575.	701.	827.	953.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	CN
	576.	702.	828.	954.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	CN
	577.	703.	829.	955.	C ₂ H ₅	H	H	H	NCS
	578.	704.	830.	956.	C ₂ H ₅	F	H	H	NCS
15	579.	705.	831.	957.	C ₂ H ₅	F	F	H	NCS
	580.	706.	832.	958.	C ₃ H ₇	H	H	H	NCS
	581.	707.	833.	959.	C ₃ H ₇	F	H	H	NCS
	582.	708.	834.	960.	C ₃ H ₇	F	F	H	NCS
20	583.	709.	835.	961.	C ₄ H ₉	H	H	H	NCS
	584.	710.	836.	962.	C ₄ H ₉	F	H	H	NCS
	585.	711.	837.	963.	C ₄ H ₉	F	F	H	NCS
	586.	712.	838.	964.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	NCS
25	587.	713.	839.	965.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	NCS
	588.	714.	840.	966.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	NCS
	589.	715.	841.	967.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	NCS
	590.	716.	842.	968.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	NCS
30	591.	717.	843.	969.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	NCS
	592.	718.	844.	970.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	NCS
	593.	719.	845.	971.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	NCS
	594.	720.	846.	972.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	NCS
35	595.	721.	847.	973.	C ₂ H ₅	H	H	H	SF ₅
	596.	722.	848.	974.	C ₂ H ₅	F	H	H	SF ₅
	597.	723.	849.	975.	C ₂ H ₅	F	F	H	SF ₅
	598.	724.	850.	976.	C ₃ H ₇	H	H	H	SF ₅
35	599.	725.	851.	977.	C ₃ H ₇	F	H	H	SF ₅
	600.	726.	852.	978.	C ₃ H ₇	F	F	H	SF ₅

- 45 -

Beispiele				R¹	L¹	L²	L³	L⁴	R²
5	601.	727.	853.	979.	C ₄ H ₉	H	H	H	SF ₅
	602.	728.	854.	980.	C ₄ H ₉	F	H	H	SF ₅
	603.	729.	855.	981.	C ₄ H ₉	F	F	H	SF ₅
	604.	730.	856.	982.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	SF ₅
	605.	731.	857.	983.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	SF ₅
	606.	732.	858.	984.	C ₅ H ₁₁	F	F	H	SF ₅
	607.	733.	859.	985.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	SF ₅
10	608.	734.	860.	986.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	SF ₅
	609.	735.	861.	987.	C ₆ H ₁₃	F	F	H	SF ₅
	610.	736.	862.	988.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	SF ₅
	611.	737.	863.	989.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	SF ₅
	612.	738.	864.	990.	C ₇ H ₁₅	F	F	H	SF ₅
15	613.	739.	865.	991.	C ₂ H ₅	H	H	H	OC ₂ H ₅
	614.	740.	866.	992.	C ₂ H ₅	F	H	H	OC ₂ H ₅
	615.	741.	867.	993.	C ₂ H ₅	F	H	F	OC ₂ H ₅
	616.	742.	868.	994.	C ₃ H ₇	H	H	H	OC ₂ H ₅
20	617.	743.	869.	995.	C ₃ H ₇	F	H	H	OC ₂ H ₅
	618.	744.	870.	996.	C ₃ H ₇	F	H	F	OC ₂ H ₅
	619.	745.	871.	997.	C ₄ H ₉	H	H	H	OC ₂ H ₅
	620.	746.	872.	998.	C ₄ H ₉	F	H	H	OC ₂ H ₅
	621.	747.	873.	999.	C ₄ H ₉	F	H	F	OC ₂ H ₅
25	622.	748.	874.	1000.	C ₅ H ₁₁	H	H	H	OC ₂ H ₅
	623.	749.	875.	1001.	C ₅ H ₁₁	F	H	H	OC ₂ H ₅
	624.	750.	876.	1002.	C ₅ H ₁₁	F	H	F	OC ₂ H ₅
	625.	751.	877.	1003.	C ₆ H ₁₃	H	H	H	OC ₂ H ₅
30	626.	752.	878.	1004.	C ₆ H ₁₃	F	H	H	OC ₂ H ₅
	627.	753.	879.	1005.	C ₆ H ₁₃	F	H	F	OC ₂ H ₅
	628.	754.	880.	1006.	C ₇ H ₁₅	H	H	H	OC ₂ H ₅
	629.	755.	881.	1007.	C ₇ H ₁₅	F	H	H	OC ₂ H ₅
	630.	756.	882.	1008.	C ₇ H ₁₅	F	H	F	OC ₂ H ₅

Beispiel 1009

Eine Flüssigkristallmischung enthaltend

	BCH-3F.F	10,80 %
5	BCH-5F.F	9,00 %
	ECCP-3OCF ₃	4,50 %
	ECCP-5OCF ₃	4,50 %
	CBC-33F	1,80 %
	CBC-53F	1,80 %
10	CBC-55F	1,80 %
	PCH-5F	9,00 %
	PCH-6F	7,20 %
	PCH-7F	5,40 %
	CCP-2OCF ₃	7,20 %
15	CCP-3OCF ₃	10,80 %
	CCP-4OCF ₃	6,30 %
	CCP-5OCF ₃	9,90 %
	Verbindung des Beispiels 1	10,00 %

20 weist folgende Eigenschaften auf:

Klärpunkt: +86,0°C

Δε: +5,6

Δn: +0,0924

Beispiel 1010

Eine Flüssigkristallmischung enthaltend

	CCH-3O1	11,23 %
	CCH-3CF ₃	6,42 %
30	CCH-5O1	8,82 %
	CCP-2F.F.F	8,02 %
	CCP-3F.F.F	10,42 %
	CCP-5F.F.F	4,01 %
	CCPC-33	2,41 %
35	CCZU-2-F	4,01 %
	CCZU-3-F	13,62 %

	CCZU-5-F	4,01 %
	CH-33	2,41 %
	CH-35	2,41 %
	CH-43	2,41 %
5	Verbindung des Beispiels 1	19,80 %

weist folgende Eigenschaften auf:

Klärpunkt: +72,0°C

Δn : +0,0605

10

Beispiel 1011

Eine Flüssigkristallmischung enthaltend

15	BCH-3F.F	10,76 %
	BCH-5F.F	8,98 %
	ECCP-30CF ₃	4,49 %
	ECCP-50CF ₃	4,49 %
	CBC-33F	1,80 %
20	CBC-53F	1,80 %
	CBC-55F	1,80 %
	PCH-6F	7,18 %
	PCH-7F	5,39 %
	CCP-20CF ₃	7,18 %
25	CCP-30CF ₃	10,76 %
	CCP-40CF ₃	6,28 %
	CCP-50CF ₃	9,87 %
	PCH-5F	8,98 %
	Verbindung des Beispiels 505	10,24 %

30

weist folgende Eigenschaften auf:

Klärpunkt: +73,2°C

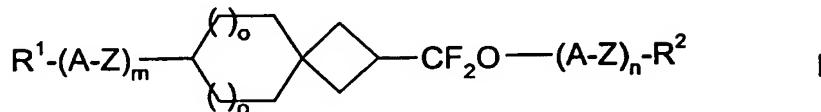
$\Delta \epsilon$: +5,3

Δn : +0,0885

35

Patentansprüche**1. Cyclobutanderivate der Formel I**

5



worin

10

R^1, R^2 jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H, Halogen (F, Cl, Br, I) oder einen linearen oder verzweigten, gegebenenfalls chiralen, unsubstituierten, ein- oder mehrfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$, $-CH=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CF-$, $-C\equiv C-$ oder so ersetzt sein können, dass Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, $-CN$, $-SCN$, $-NCS$, $-SF_5$, $-SCF_3$, $-CF_3$, $-CF=CF_2$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-CF_2CH_2CF_3$ oder $-OCH_2CF_2CHFCF_3$,

20

25

A jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden

30

a) trans-1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$ und/oder $-S-$ ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,

35

b) 1,4-Phenylen, worin eine oder zwei CH -Gruppen durch N ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen (F, Cl, Br, I), $-CN$, $-CH_3$, $-CHF_2$, $-CH_2F$, $-OCH_3$, $-OCHF_2$ oder $-OCF_3$ ersetzt sein können,

5 c) einen Rest aus der Gruppe Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyyl, Bicyclo[2.2.2]-octan-1,4-diyyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyyl, Naphthalin-2,6-diyyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyyl und Piperidin-1,4-diyyl, oder

d) 1,4-Cyclohexenylen,

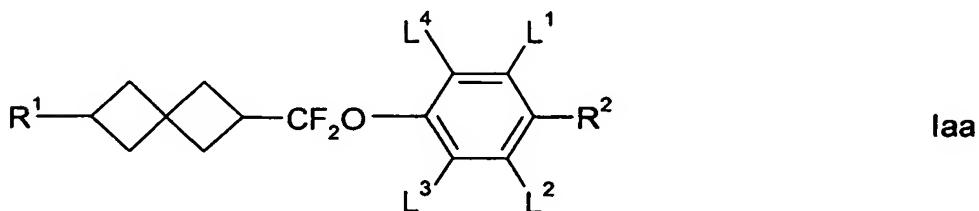
10 Z jeweils unabhängig voneinander, gleich oder verschieden
 -O-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CO-O-, -O-CO-, -CF₂O-, -OCF₂-,
 -CF₂CF₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-,
 -CH=CF-, -CF=CH-, -CF=CF-, -CF=CF-COO-,
 -O-CO-CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

15 m, n unabhängig voneinander, gleich oder verschieden 0, 1
 oder 2, und
 o 0 oder 1,

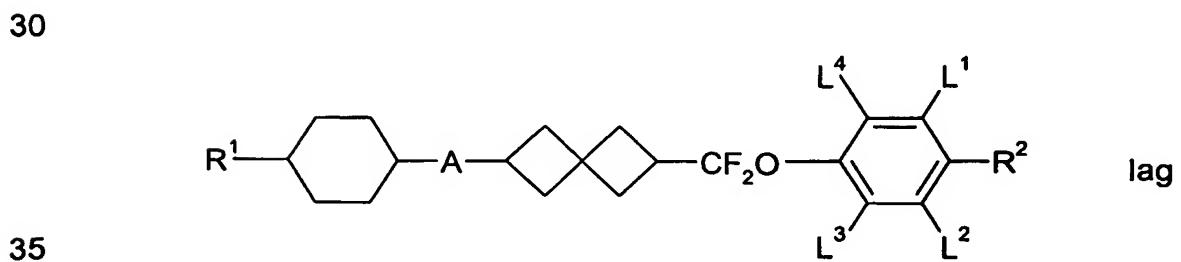
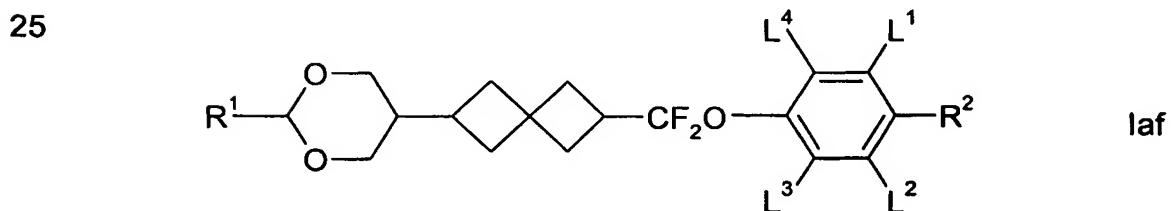
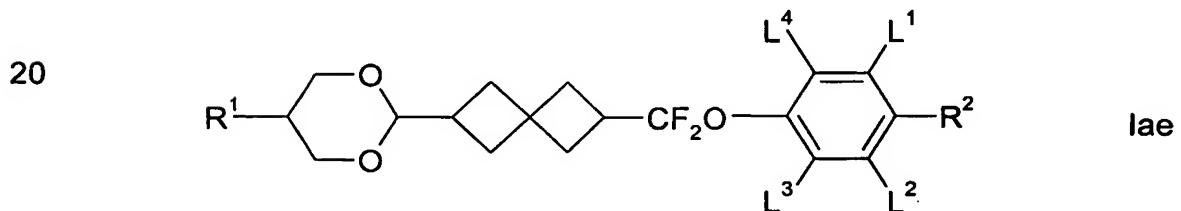
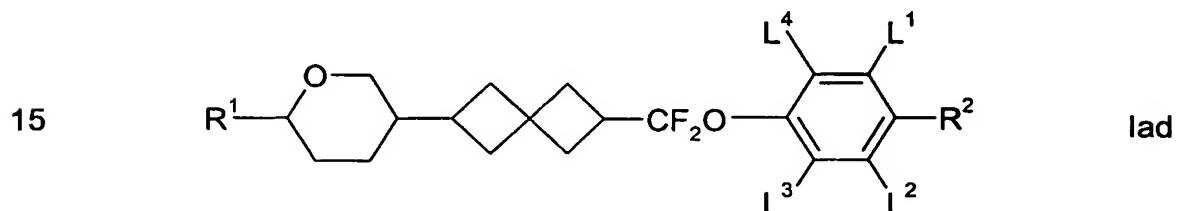
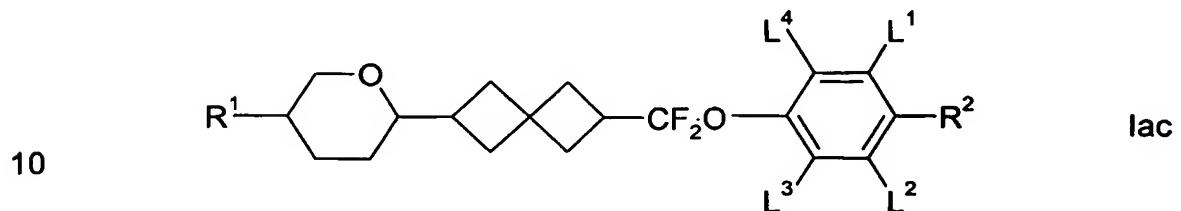
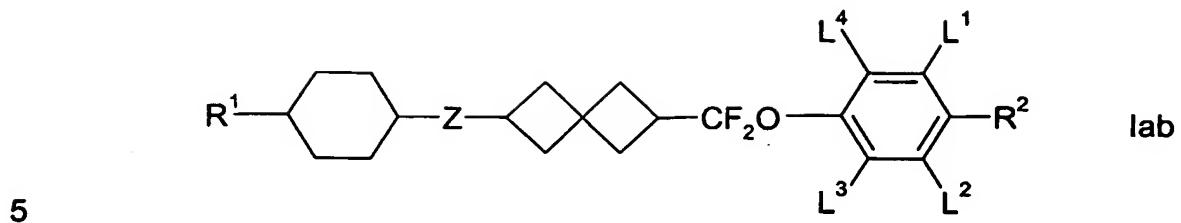
20 bedeuten.

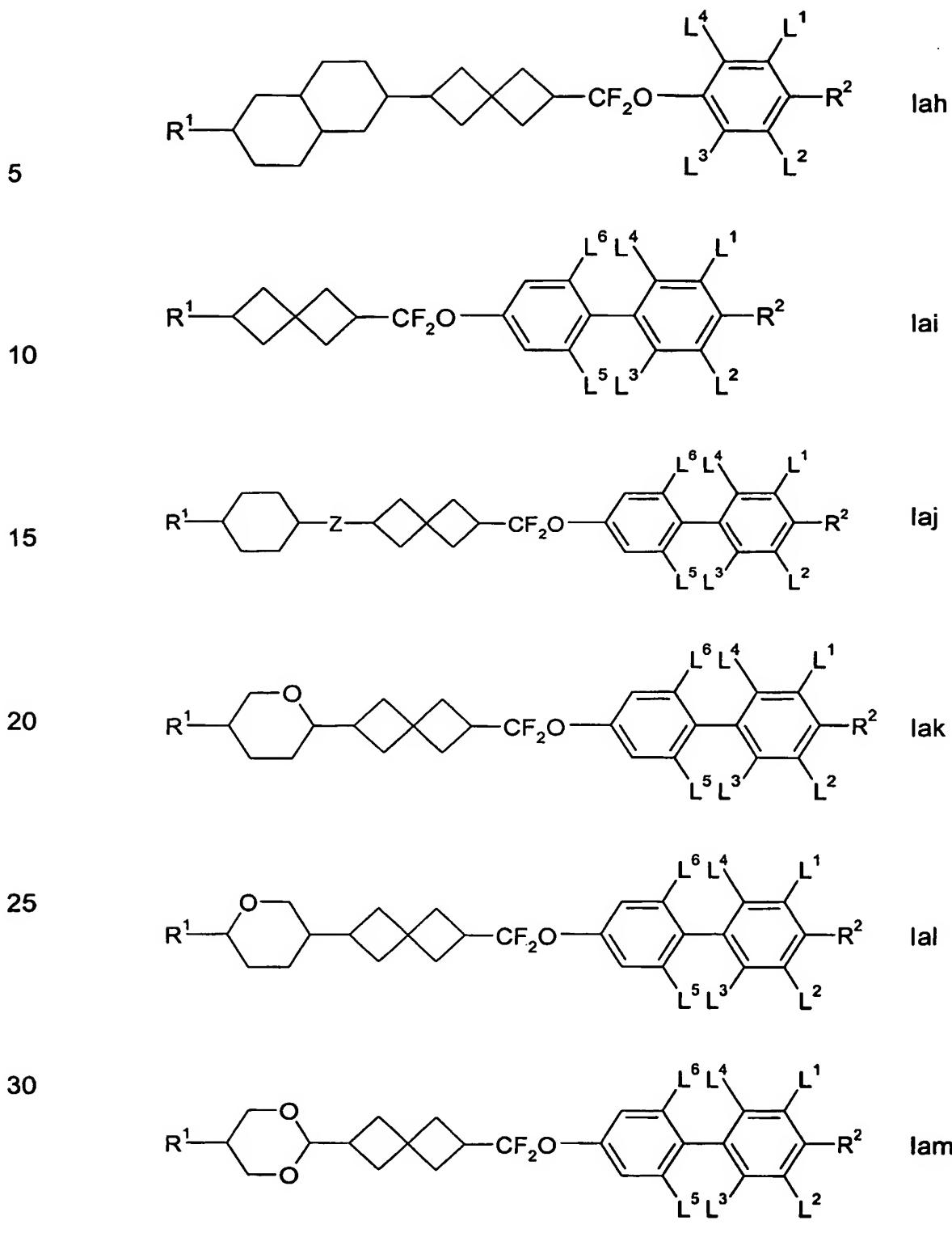
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beide o 0 bedeuten.
- 25 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beide o 1 bedeuten.
- 30 4. Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine der folgenden Formeln aufweisen:

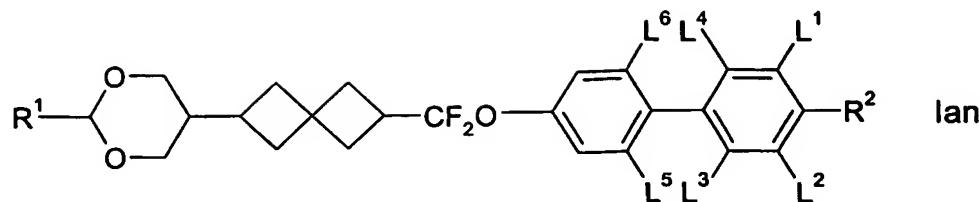
30



35

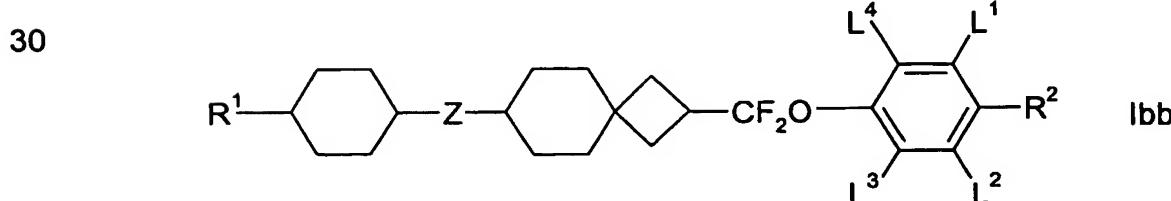
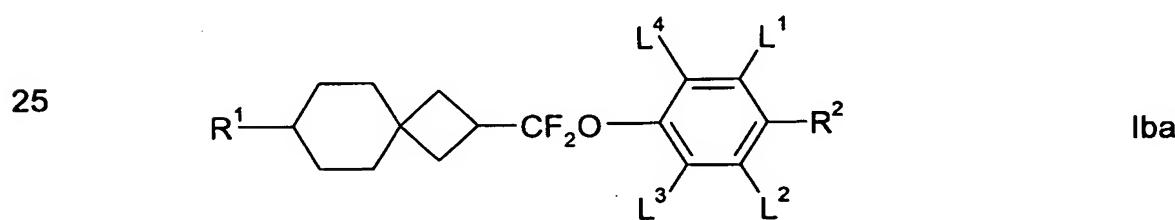


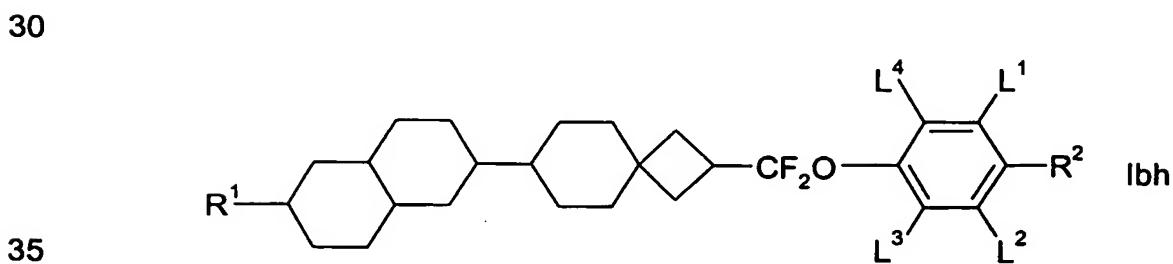
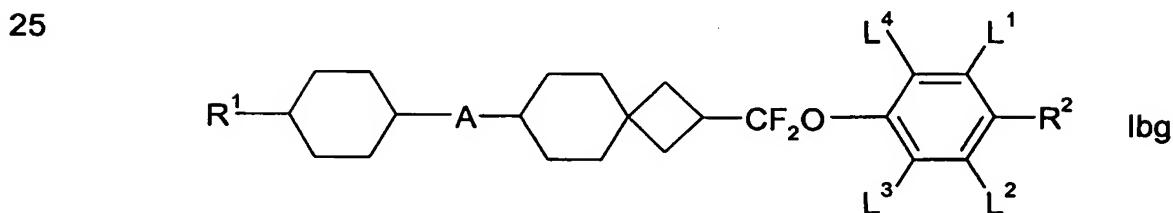
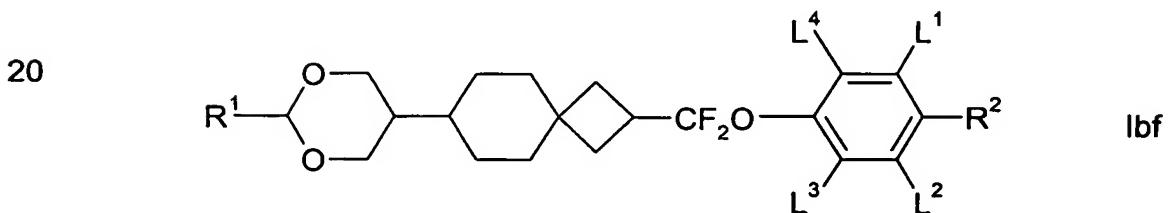
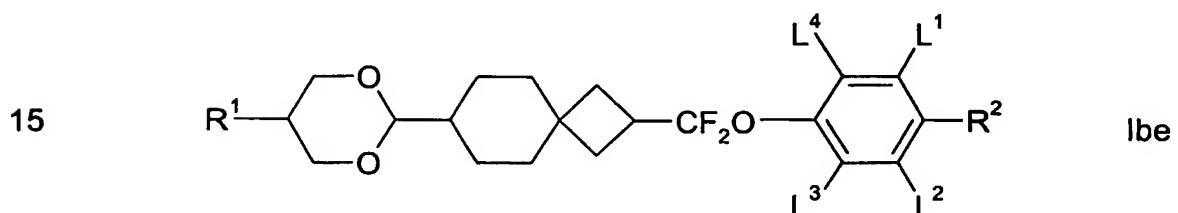
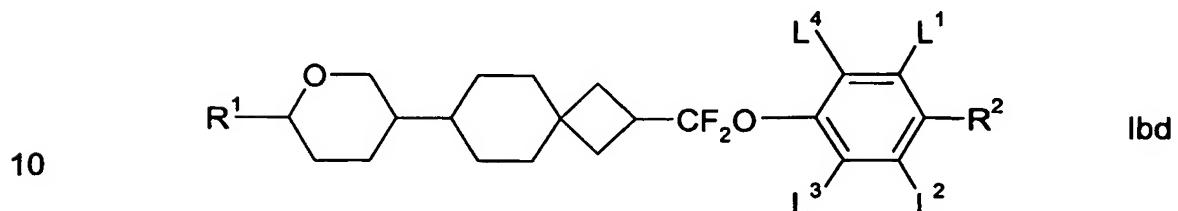
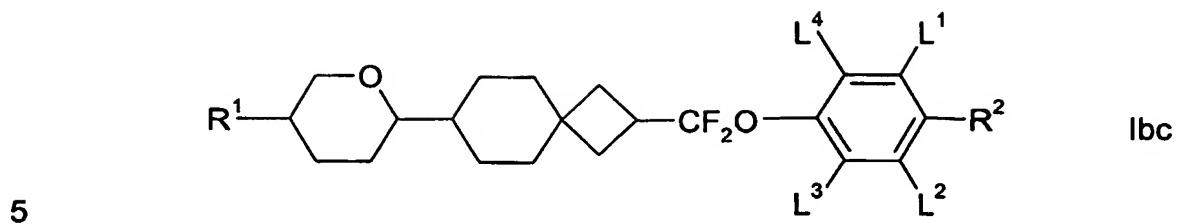


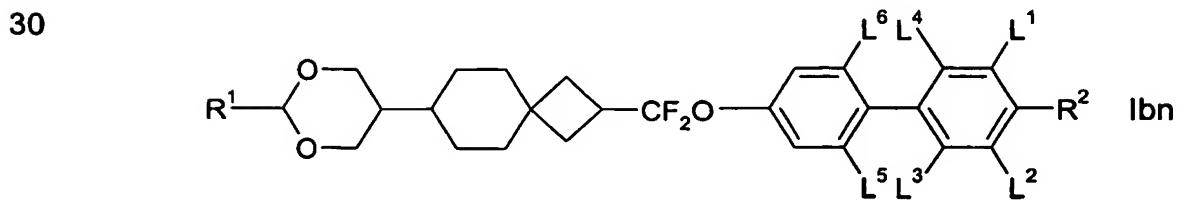
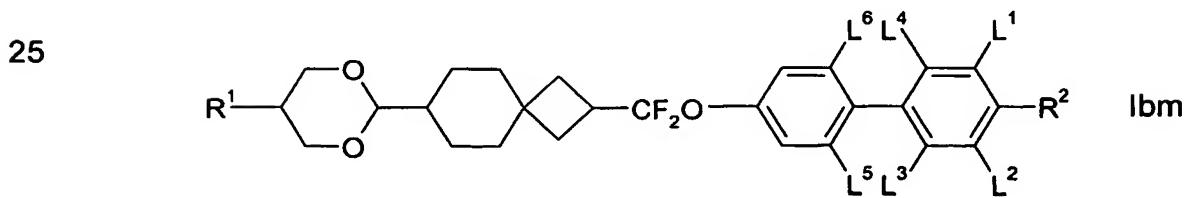
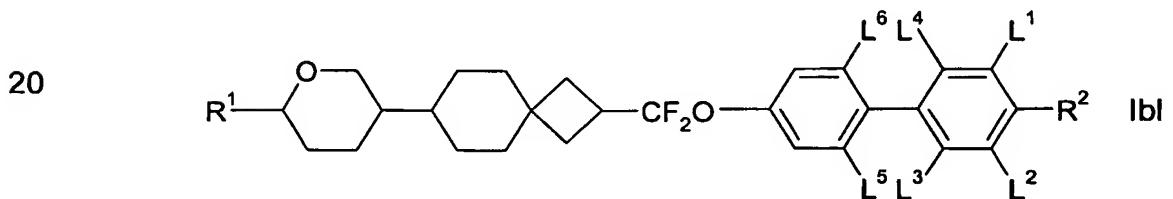
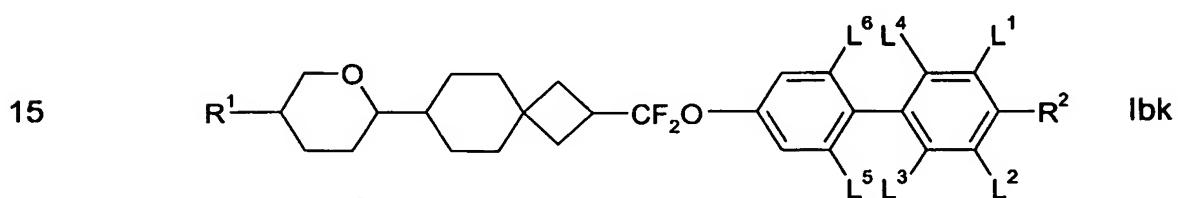
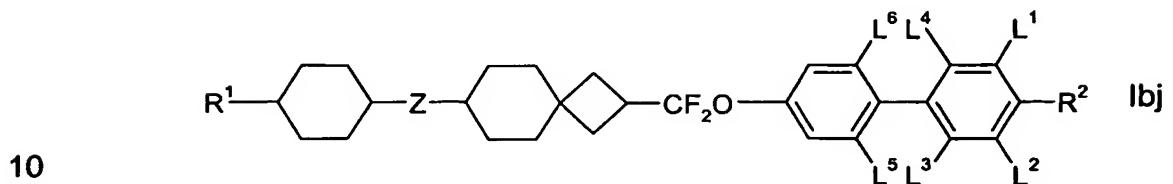
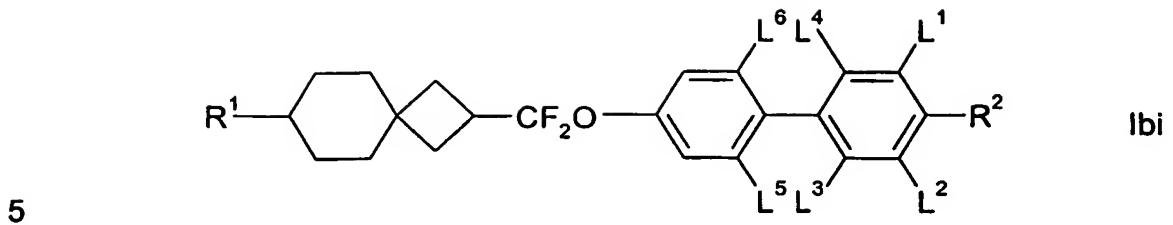


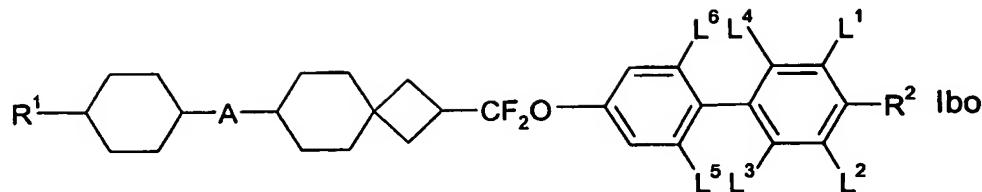
worin L¹, L², L³, L⁴, L⁵ und L⁶ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F bedeuten.

- 20
5. Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine der folgenden Formeln aufweisen:

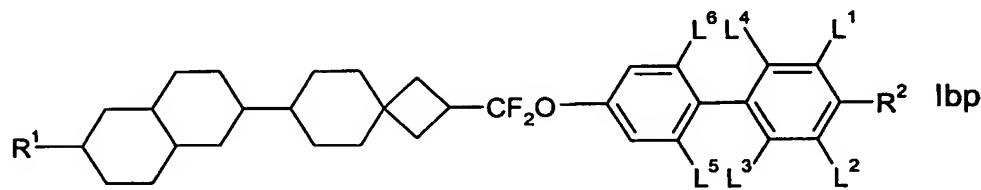








5



10

worin L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 und L^6 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden H oder F bedeuten.

- 15 6. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 H oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet.
- 20 7. Verbindungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 H, einen linearen Alkoxyrest mit 1 bis 10 C-Atomen, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -CN, -NCS oder -SF₅ bedeutet.
- 25 8. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Komponente(n) in flüssigkristallinen Medien.
- 30 9. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.
- 35 10. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 9 enthält.

11. Reflektives oder transflektives Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 9 enthält.

5 12. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium gemäß Anspruch 9 enthält.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09K19/32 C09K19/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/030180 A1 (TARUMI ET AL) 14 March 2002 (2002-03-14) claims	1-4,8-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) -& JP 11 080049 A (CHISSO CORP), 23 March 1999 (1999-03-23) abstract	5-7
A	US 5 445 764 A (POETSCH ET AL) 29 August 1995 (1995-08-29) claims; examples	1-12
A	DE 43 03 634 A (MERCK PATENT GMBH) 11 August 1994 (1994-08-11) claims	1-4,8-12
		1-4
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2004

Date of mailing of the international search report

19/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsooglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 03/12511

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 55 245 A (MERCK PATENT GMBH) 17 June 1999 (1999-06-17) claims ---	1,5
A	US 4 853 151 A (VOEGTLE FRITZ ET AL) 1 August 1989 (1989-08-01) claims ---	1,5
A	US 6 146 719 A (POETSCH ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) claims ---	1
A	DE 37 17 484 A (MERCK PATENT GMBH) 1 December 1988 (1988-12-01) claims ---	1
A	DE 44 08 418 A (MERCK PATENT GMBH) 14 September 1995 (1995-09-14) claims ---	1
A	WO 02 48073 A (MERCK PATENT GMBH) 20 June 2002 (2002-06-20) cited in the application claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12511

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2002030180	A1	14-03-2002	JP	2002012868 A		15-01-2002
JP 11080049	A	23-03-1999		NONE		
US 5445764	A	29-08-1995	DE	4239169 A1		26-05-1994
			DE	59308714 D1		30-07-1998
			WO	9412455 A1		09-06-1994
			EP	0623102 A1		09-11-1994
			JP	7506117 T		06-07-1995
DE 4303634	A	11-08-1994	DE	4303634 A1		11-08-1994
			WO	9418285 A1		18-08-1994
DE 19755245	A	17-06-1999	DE	19755245 A1		17-06-1999
US 4853151	A	01-08-1989	DE	3543997 A1		19-06-1987
			DE	3665058 D1		21-09-1989
			WO	8703581 A1		18-06-1987
			EP	0248861 A1		16-12-1987
			JP	63501958 T		04-08-1988
US 6146719	A	14-11-2000	DE	19945889 A1		27-04-2000
			JP	2000109840 A		18-04-2000
DE 3717484	A	01-12-1988	DE	3717484 A1		01-12-1988
			DE	3890440 D2		15-06-1989
			WO	8809322 A1		01-12-1988
			JP	1503387 T		16-11-1989
DE 4408418	A	14-09-1995	DE	4408418 A1		14-09-1995
WO 0248073	A	20-06-2002	DE	10061790 A1		13-06-2002
			DE	10105313 A1		08-08-2002
			AU	1229702 A		24-06-2002
			AU	2072802 A		24-06-2002
			WO	0248081 A1		20-06-2002
			WO	0248073 A1		20-06-2002
			EP	1341742 A1		10-09-2003
			EP	1341746 A1		10-09-2003
			DE	10158803 A1		25-07-2002
			JP	2002212144 A		31-07-2002
			US	2003230737 A1		18-12-2003
			AU	1398302 A		06-05-2002
			WO	0234740 A1		02-05-2002
			EP	1326855 A1		16-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12511

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C09K19/32 C09K19/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/030180 A1 (TARUMI ET AL) 14. März 2002 (2002-03-14)	1-4,8-12
A	Ansprüche ---	5-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) -& JP 11 080049 A (CHISSO CORP), 23. März 1999 (1999-03-23) Zusammenfassung ---	1-12
A	US 5 445 764 A (POETSCH ET AL) 29. August 1995 (1995-08-29) Ansprüche; Beispiele ---	1-4,8-12
A	DE 43 03 634 A (MERCK PATENT GMBH) 11. August 1994 (1994-08-11) Ansprüche ---	1-4
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsooglou, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/12511

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 55 245 A (MERCK PATENT GMBH) 17. Juni 1999 (1999-06-17) Ansprüche ---	1,5
A	US 4 853 151 A (VOEGTLE FRITZ ET AL) 1. August 1989 (1989-08-01) Ansprüche ---	1,5
A	US 6 146 719 A (POETSCH ET AL) 14. November 2000 (2000-11-14) Ansprüche ---	1
A	DE 37 17 484 A (MERCK PATENT GMBH) 1. Dezember 1988 (1988-12-01) Ansprüche ---	1
A	DE 44 08 418 A (MERCK PATENT GMBH) 14. September 1995 (1995-09-14) Ansprüche ---	1
A	WO 02 48073 A (MERCK PATENT GMBH) 20. Juni 2002 (2002-06-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12511

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002030180	A1	14-03-2002	JP	2002012868 A		15-01-2002
JP 11080049	A	23-03-1999		KEINE		
US 5445764	A	29-08-1995	DE	4239169 A1		26-05-1994
			DE	59308714 D1		30-07-1998
			WO	9412455 A1		09-06-1994
			EP	0623102 A1		09-11-1994
			JP	7506117 T		06-07-1995
DE 4303634	A	11-08-1994	DE	4303634 A1		11-08-1994
			WO	9418285 A1		18-08-1994
DE 19755245	A	17-06-1999	DE	19755245 A1		17-06-1999
US 4853151	A	01-08-1989	DE	3543997 A1		19-06-1987
			DE	3665058 D1		21-09-1989
			WO	8703581 A1		18-06-1987
			EP	0248861 A1		16-12-1987
			JP	63501958 T		04-08-1988
US 6146719	A	14-11-2000	DE	19945889 A1		27-04-2000
			JP	2000109840 A		18-04-2000
DE 3717484	A	01-12-1988	DE	3717484 A1		01-12-1988
			DE	3890440 D2		15-06-1989
			WO	8809322 A1		01-12-1988
			JP	1503387 T		16-11-1989
DE 4408418	A	14-09-1995	DE	4408418 A1		14-09-1995
WO 0248073	A	20-06-2002	DE	10061790 A1		13-06-2002
			DE	10105313 A1		08-08-2002
			AU	1229702 A		24-06-2002
			AU	2072802 A		24-06-2002
			WO	0248081 A1		20-06-2002
			WO	0248073 A1		20-06-2002
			EP	1341742 A1		10-09-2003
			EP	1341746 A1		10-09-2003
			DE	10158803 A1		25-07-2002
			JP	2002212144 A		31-07-2002
			US	2003230737 A1		18-12-2003
			AU	1398302 A		06-05-2002
			WO	0234740 A1		02-05-2002
			EP	1326855 A1		16-07-2003